



Contrôle de la couleur d'émission d'une Diode Electro-Luminescente Organique (OLED) multicouche via la diffusion des excitons.

Hakim Choukri

► To cite this version:

Hakim Choukri. Contrôle de la couleur d'émission d'une Diode Electro-Luminescente Organique (OLED) multicouche via la diffusion des excitons.. Physique [physics]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2008. Français. NNT: . tel-00325677v2

HAL Id: tel-00325677

<https://theses.hal.science/tel-00325677v2>

Submitted on 5 Oct 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° D'ORDRE 2008-

Année 2008

Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13

Institut Galilée

Spécialité : Physique, optoélectronique organique.

Par Hakim Choukri

Contrôle de la couleur d'émission d'une OLED multicouche *via* la diffusion des excitons.

Soutenance prévue le 26 Septembre 2008 devant la commission d'examen :

M.	J.L. Fave	Rapporteur
M.	A. Moliton	Rapporteur
M.	A.J. Attias	
M.	J.F. Bocquet	
M.	B. Geffroy	
M.	S. Forget	
Mme	M.C. Castex	Directeur de thèse
M.	A. Siove	

Laboratoire de Physique des Lasers, LPL, UMR 7538 du CNRS
99 avenue Jean-Baptiste Clément 93430 Villetaneuse Cedex

Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13

Institut Galilée

Spécialité : Physique, optoélectronique organique.

Par Hakim Choukri

Contrôle de la couleur d'émission d'une OLED multicouche *via* la diffusion des excitons.

Soutenance prévue le 26 Septembre 2008 devant la commission d'examen :

M.	J.L. Fave	Rapporteur
M.	A. Moliton	Rapporteur
M.	A.J. Attias	
M.	J.F. Bocquet	
M.	B. Geffroy	
M.	S. Forget	
Mme	M.C. Castex	Directeur de thèse
M.	A. Siove	

Laboratoire de Physique des Lasers, LPL, UMR 7538 du CNRS
99 avenue Jean-Baptiste Clément 93430 Villetaneuse Cedex

Résumé

Le travail présenté porte sur le contrôle de la couleur d'émission d'une diode électroluminescente organique (OLED), élément de base pour des écrans d'affichage ou des nouveaux écrans de télévision ou encore des futures sources de lumière, par l'étude de la diffusion des excitons. Après optimisation de l'épaisseur de la couche d'émetteurs fluorescents jaunes incorporés dans une matrice émettrice bleue, la variation de leur position depuis la zone de recombinaison a permis d'ajuster la couleur d'émission de l'OLED, variant du bleu au jaune avec un passage par un blanc pur de coordonnées chromatiques (0.32; 0.33).

Ce contrôle très fin de la couleur émise est obtenu en tirant parti de la diffusion des excitons dans la structure OLED ; cette diffusion des excitons singulets et triplets est étudiée en détail, et les longueurs de diffusion de ces quasi-particules ont été déterminées à partir des mesures d'électroluminescence dans deux matériaux connus, le NPB et le DPVBi. Dans le cas des triplets, il faut faire appel à une technique utilisant une fine couche dopée d'un émetteur phosphorescent dans une matrice épaisse de CBP. Une attention particulière a été accordée aux phénomènes de microcavité, prépondérants dans ce type de diodes, pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans ces dispositifs.

***Mots-clés :** OLED blanche, diffusion des excitons, excitons triplets, matériaux organiques, effet de microcavité.*

"Color Control emission of a multilayer OLED by investigating excitons diffusion."

Abstract

This work reports on color control of organic light-emitting diodes (OLEDs), which are the basic devices for flat displays and future solid state-lighting sources, by investigating excitons diffusion. After optimization of the thickness of fluorescent yellow emitters incorporated in a blue-emitting matrix, their position shifts from the recombination zone leads to a fine tuning of the emission color of the OLED. By this way, a pure blue, a pure yellow and a pure white emission with chromatic coordinates (0.32; 0.33) is obtained.

This control of color emission of the OLED is due to excitons diffusion in the device ; a study of singlets and triplets excitons diffusion is proposed. From electroluminescence spectra measurements, singlets diffusion lengths are investigated in two well-known materials, namely NPB and the DPVBi. In the case of triplets excitons, a new structure, using a thick CBP matrix doped by a phosphorescent dye, is proposed. Taking into account microcavity effects, the triplet exciton diffusion length in CBP is determined.

« Le savoir est fait pour être partagé avec l'autre afin d'avancer tous ensemble. »

A Ouweys, à mes parents et à Kanza.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Physique des Lasers (LPL). Je remercie donc, tout naturellement, son directeur M. Charles Desfrancois, directeur de recherches CNRS à l'université paris 13 (UP13), de m'y avoir accueilli. Je remercie également Mme Marie-Claude Castex, directeur de recherches émérite au CNRS, d'avoir accepté la direction de cette thèse au sein de l'équipe Lumen. Je remercie M. Alain Siove, directeur de recherches CNRS, pour sa co-direction de ces travaux.

Je remercie tous les membres du jury et plus particulièrement, je remercie M. Jean-Louis Fave, directeur de recherches CNRS à l'INSP, et M. André Moliton, professeur à l'université de Limoges, d'avoir tous les deux accepté de lire et d'avoir apporté des suggestions intéressantes à cette thèse avec beaucoup d'attention.

Je tiens à remercier également les membres de l'équipe *Lumen*, et en particulier Sébastien Forget, maître de conférences à l'UP13, pour son encadrement de cette thèse. Je lui exprime ma sincère reconnaissance pour ses critiques, aussi bien sur le fond que sur la forme, qui ont contribué à améliorer la qualité de ce manuscrit. Sébastien Chénais, également maître de conférences à l'UP13, pour ses discussions spécifiques au « transport dans les organiques » et au mécanisme quantique dans ces matériaux ; je le remercie beaucoup pour cet apport scientifique.

Je tiens aussi à remercier M. Alexis Fischer pour l'initiation technique des expériences menées au CEA-Saclay. Merci également à M. Thierry Billeton, assistant ingénieur en optique, pour son excellente aide technique ainsi que pour sa disponibilité constante.

Enfin cette thèse n'aurait, sans doute, jamais vu le jour sans la tri-collaboration entre l'équipe Lumen du LPL, les chimistes des matériaux organiques, M. Dominique Adès et M. Alain Siove, de l'équipe Candela du Laboratoire des Biomatériaux et Polymères de Spécialités, et l'ingénieur technologue M. Bernard Geffroy, du Laboratoire des Composants Hybrides du CEA-Saclay, et actuellement du laboratoire commun à l'école polytechnique. J'exprime donc ma gratitude à M. Bernard Geffroy pour la confiance accordée lors des expériences menées dans son laboratoire durant toute notre collaboration.

Je remercie aussi Melle Noella Lemaître, ingénieur CEA à l'Institut National de l'Energie Solaire (INES), Mme Christine Denis et M. Pascal Maisse, tous les deux techniciens CEA-INES, pour leur formation technique de réalisation d'OLEDs au CEA.

Je tiens à remercier M. Denis Tondelier, ingénieur à polytechnique, et Melle Mélanie Lebental, en post-doctoral chez Lumen, pour leurs aides expérimentales respectives.

Mes remerciements vont aussi à M. Eduard Tutiš, docteur de l'Institut de Physique à Zagreb, pour sa collaboration et ses riches discussions sur le transport des charges.

Pour son invitation, Mme Mimouna Baitoul, professeur à l'université de Fès Dhar El Mahraz (Maroc), je tiens à lui en exprimer mon profond remerciement.

Un merci à tous les thésards du LPL, notamment Jean-Christophe et Khelifa, aux thésards de l'association ADG, et à Hani Kanaan doctorant au laboratoire LGET à Toulouse et à Hassina Derbal doctorante au laboratoire POMA à Angers.

Enfin, je tiens à remercier bien sûr toute ma famille qui m'a soutenu pendant ces moments forts, mais également les membres de l'association Savoir avec qui j'ai partagé des moments inoubliables.

H. Choukri

SOMMAIRE

Résumé.....	4
Remerciements.....	8
Sommaire.....	10
Notations/Glossaire.....	14
Table des illustrations.....	16
INTRODUCTION GENERALE.....	20
 Chapitre I : Principe de fonctionnement des OLEDs.....	 22
A – Généralités sur les matériaux organiques	23
1 - π -conjugaison.....	23
2 - Niveaux d'énergie HOMO/LUMO.....	24
3 - Définition du polaron.....	25
4 - Petites molécules comparées aux Polymères.....	26
B – Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs).....	26
1 - Principe général en monocouche	26
2 - Injection des charges électriques	27
3 - Transport des charges électriques	30
4 - Recombinaison.....	32
5 - Extraction de lumière.....	36
6 - Rendement quantique externe (η_{ext}).....	38
7 - Les OLEDs multicouches	39
a) Optimisation de η_{ext}	41
b) Ingénierie de la couleur.....	45
C – Les OLEDs Blanches (WOLEDs)	49
1 - Intérêt et défi de « l'éclairage tout-solide »	49
2 – Comment réaliser des OLEDs Blanches ?	51
a) Système Matrice-Dopant.....	51
b) Alternative : Système non dopé	52
i) Système " RVB "	53
ii) Technique des couleurs complémentaires	53
c) OLEDs empilées « stacked WOLED »	54

d) Excitation de luminophores Rouge et Vert.....	54
e) Emission d'exciplexes.....	55
f) Structure à microcavité.....	57
g) Dopage par 2 ou 3 phosphorescents.....	58
3 - Problématiques.....	61
Chapitre II : Contrôle de la couleur d'une OLED Blanche non dopée, par insertion d'une fine couche émettrice.....	68
A – Présentation et description expérimentale	70
1 - Introduction.....	70
2 – Structure générale de l'OLED Blanche.....	74
a) Choix des matériaux.....	75
b) Zone de recombinaison (ZR)	78
c) Epaisseurs.....	81
B – Influence de l'épaisseur de la couche de Rubrène	88
1 – Structure de l'OLED	88
2 – Résultats spectraux	89
3 - Performances.....	92
C – Influence de la position de la couche de Rubrène.....	96
1 – Structure de l'OLED	96
2 – Résultats spectraux	97
3 – Photos des OLEDs bleues, blanches et jaunes	102
4 - Performances.....	103
5 – Stabilité en courant.....	104
D – Comparaison « delta-doping » - dopage.....	108
1 - Introduction.....	108
2 – Le Rubrène dans la matrice DPVBi : « TYPE I ».....	108
3 – Le Rubrène dans la matrice NPB : « TYPE II »	110
E – Nouvel émetteur jaune carbazolique : (OcCz2CN)₂.....	111
1 – Introduction	111
2 – Synthèse et caractérisation physico-chimiques	111
3 – Résultats expérimentaux	114
a) En dopage.....	114
b) En fine couche.....	115

F – Conclusion	120
G – Perspectives.....	122
1 – OLED phosphorescente (PHOLED) RVB	122
2 – Pour aller plus loin... ..	124
Chapitre III : Etude de la diffusion des excitons singulets et triplets	128
A – Introduction	128
B – Théorie.....	129
1 – Diffusion « simple » (cas des singulets).....	129
2 – Diffusion « avec interactions » (cas des triplets)	131
C – Mesure de la longueur de diffusion des excitons singulets (L_d) du NPB et du DPVBi.....	137
1 – Structure de l’OLED et méthode utilisée	137
2 – Résultats expérimentaux et discussion.....	138
a) Détermination de L_d	138
b) Influence du courant sur L_d	140
c) Conclusion.....	142
D – Mesure de la longueur de diffusion des excitons triplets du CBP.....	143
1 – Introduction	143
2 – Etat de l’art	144
3 – Résultats préliminaires : structure de base NPB/CBP/BCP	151
a) Structure d’OLED utilisée.....	151
b) Effet du dopant sur le transport électrique	152
c) Où se situe le lieu des recombinaisons ?	154
d) Effet du BCP	155
e) Influence du champ optique (effet de microcavité)	157
4 – Diode optimisée et résultats	168
a) Structure de l’OLED optimisée.....	168
b) Résultats : Détermination de L_d	173
c) Influence du courant sur L_d	176
5 – Conclusion.....	180

CONCLUSION GENERALE.....	186
PERSPECTIVES.....	192
ANNEXE I : Procédures expérimentales	194
ANNEXE II : Matériaux utilisés.....	209
ANNEXE III : Mécanisme de transfert d'énergie des états excités.....	215
a - Mécanismes de transfert d'énergie.....	215
b - Exemple du dopant DCM2 dans la matrice Alq ₃	217
ANNEXE IV : Rapport des états excités singulets/triplets.....	219
ANNEXE V : Calculs de microcavité	223
ANNEXE VI : Calcul du CRI	231
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	240
PUBLICATIONS PRINCIPALES.....	250

Notations/Glossaire

CIE : Commission Internationale de l'Eclairage.

CRI : Color Rendering Index : Indice de rendu des couleurs.

Dexter : Type de transfert d'énergie – non radiatif –avec échange de charges.

EBL : Electron Blocking Layer : couche de blocage d'électrons.

EIL : Electron Injection Layer : Couche d'injection d'électrons.

EL : Electroluminescence.

EML : Emissive Layer : Couche émettrice.

ETL : Electron Transporting Layer : Couche de transport des électrons.

Förster : Type de transfert d'énergie – non radiatif – sans échange de charges.

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital.

HBL : Hole Blocking Layer : couche de blocage de trous.

HIL : Hole Injection Layer : Couche d'injection de trous.

HTL : Hole Transporting Layer : Couche de transport des trous.

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

OLED : Organic Light-Emitting Diode en anglais pour Diode Electro-Luminescente Organique à base de « petites molécules ».

PHOLED : phosphorescent OLED : OLED phosphorescente.

PL : Photoluminescence.

PLEDs : Polymer Light-Emitting Diode en anglais pour Diode Electro-Luminescente Organique à base de polymères.

RGB/RVB : Sigle souvent utilisé dans les domaines de la vision et de la couleur pour : Red (Rouge) Green (Vert) et Blue (Bleu).

SC : Semi-conducteurs.

Singulets (S) : Etat d'énergie excité d'une molécule de spin nul. De durée vie très courte (~ns), cet état génère de la fluorescence en rejoignant l'état fondamental, vers lequel il est relié par une transition S-S permise.

TOF : Time Of Flight. Durée de temps de vol, technique utilisée pour la mesure de mobilité, de photocourant dans les matériaux (organiques) etc...

Triplets (T) : Etat d'énergie excité d'une molécule de spin 1. De durée plus longue que le singulet, un état triplet émet rarement de la lumière à température ambiante. En revanche, à

très basse température ou en présence dans la molécule de complexe faisant intervenir un métal lourd (couplage spin-orbite important), l'émission de lumière devient possible, on parle alors de phosphorescence.

WOLED : White OLED : OLED Blanche.

ZR : Zone de Recombinaison.

Table des illustrations

Figure I.1 : Formules chimiques de l'éthylène. (a) représente la formule développée et (b) donne la répartition des liaisons σ et des liaisons π (état liant occupé) et π^* (état anti-liant inoccupé).....	24
Figure I.2 : (a) Schéma énergétique des polarons dans un système π -conjugué. (b) Exemple de « petites molécules » organiques utilisées dans les OLEDs : NPB et Alq ₃ , et exemple d'un polymère : PPV (poly(p-phenylènevinylène))..	25
Figure I.3 : Schéma de principe de fonctionnement d'une OLED monocouche.....	27
Figure I.4 : Différents mécanismes d'injection depuis une électrode.....	29
Figure I.5 : Modèle du saut (« hopping ») d'un électron dans une molécule d'Alq ₃ en haut et représentation de la dispersion gaussienne en bas.....	31
Figure I.6 : Deux types d'excitons : (a) de type Wannier-Mott et (b) de type Frenkel.	33
Figure I.7 : Diagramme de Jablonski avec les niveaux d'énergie excités singulets (S) et triplets (T).	34
Figure I.8 : Schéma de la structure des modes guidés et des modes extraits par l'approche de l'optique géométrique.....	37
Figure I.9 : Représentation de deux modes du champ différents : effet de microcavité.	38
Figure I.10 : Représentation schématique des processus élémentaires intervenant dans une OLED fluorescente.	40
Figure I.11 : Structures chimiques de quelques molécules utilisées pour injecter ou transporter les trous, citées dans ce paragraphe.	41
Figure I.12 : Structures chimiques de quelques molécules relatives aux électrons, citées dans ce paragraphe.	43
Figure I.13 : Structure simplifiée d'une OLED multicouche avec émission de lumière du côté substrat (à gauche) et le diagramme d'énergie simplifié correspondant (à droite).	43
Figure I.14 : Structure chimique de la molécule de Rubrène.....	44
Figure I.15 : Structures chimiques des molécules phosphorescentes à base d'Iridium (III).	44
Figure I.16 : Spectres d'électroluminescence de quelques molécules utilisées.	46
Figure I.17 : (a) : Spectres de réponses de l'œil pour les 3 longueurs d'onde primaires (bleu B vert V et rouge R). En (b) : diagramme de chromaticité des couleurs CIE 1931 avec le point correspondant au blanc (x=0.33, y=0.33).	47
Figure I.18 : Nombre de publications (dans un journal scientifique, conférence ou brevet) depuis 1994 portant sur les OLEDs blanches. (Réf : ISI Web of knowledge).....	50
Figure I.19 : Structure chimique de la molécule DCM2.....	52
Figure I.20 : Structure chimique de la molécule DCJTb.....	53
Figure I.21 : Structure simplifiée d'une OLED à gauche, et technique de 2 couleurs complémentaires pour OLEDs blanches à droite.....	53
Figure I.22 : OLEDs blanches en mode stacking : (a) horizontal et (b) vertical.....	54
Figure I.23 : OLED blanche par conversion de chromophore rouge et vert par un fluorescent bleu.....	55
Figure I.24 : Représentation de deux types de couples d'états excités. En (a) : un exciton, et en (b) : un exciplexe.....	56
Figure I.25 : Structure chimique de la molécule QA.	57
Figure I.26 : Structure d'une OLED standard (a) et à microcavité (b) à gauche et spectres EL de trois diodes de couleurs RGB. Ces figures sont issues de la Réf [71].	58
Figure I.27 : Structure chimique de la molécule mCP.....	59
Figure I.28 : Schéma de principe de quenching T-T.	61
Figure I.29 : Mécanismes de transferts d'énergie mis en jeu entre les molécules d'une matrice et des dopants fluorescents-phosphorescents (a) Sun <i>et al.</i> [82] et des phosphorescents (b).	62
Figure II.1 : Structure schématique de l'OLED envisagée. Le Rubrène est inséré soit dans le NPB soit dans le DPVBi.	69
Figure II.2 : Cloche du bâti d'évaporation en haut, et intérieur du bâti avec 6 creusets organiques et 2 creusets métalliques en bas.....	72
Figure II.3 : SpectraScan à gauche et l'OLED allumée à droite.....	73
Figure II.4 : Schémas de la structure générale de l'OLED utilisée dans cette partie.	74
Figure II.5 : Spectres de photoluminescence du NPB, du DPVBi et du Rubrène.....	75

Figure II.6 : Spectre de photoluminescence du DPVBi en haut, et spectres d'absorption et de photoluminescence du Rubrène en bas avec les dimensions de la molécule de Rubrène.	77
Figure II.7 : Diagramme CIE 1931 avec les positions du NPB, du DPVBi et de l'émetteur jaune Rubrène.	78
Figure II.8 : Schéma de la barrière NPB/DPVBi et mise en évidence de la zone de recombinaison.	80
Figure II.9 : Evolution schématique de l'enveloppe du champ optique dans la structure correspondant à une émission bleue. La flèche correspond à un maximum du champ pour le bleu et à l'endroit où il faut placer la zone de recombinaison.	82
Figure II.10 : Structure de l'OLED blanche avec les épaisseurs des couches et les champs optiques du Jaune (J) et du Bleu (B).	83
Figure II.11 : En (a), intensité normalisée des spectres simulés et spectres expérimentaux pour différentes épaisseurs de NPB. En (b), les mêmes spectres pour différentes épaisseurs de DPVBi avec les images des OLEDs correspondantes.	85
Figure II.12 : Densité de courant en fonction de la tension pour les variations d'épaisseur du NPB (a) à épaisseur de DPVBi (60nm) constante, et pour les variations d'épaisseur du DPVBi (b) à épaisseur de NPB (50nm) constante.	86
Figure II.13 : Tensions de seuil correspondantes aux différentes épaisseurs de NPB et de DPVBi.	87
Figure II.14 : Les deux structures utilisées pour l'effet de l'épaisseur de la couche de Rubrène dans les matrices NPB et DPVBi.	88
Figure II.15 : Influence de l'épaisseur du Rubrène sur les spectres en électroluminescence (a) dans le NPB et (b) dans le DPVBi pour $J=33\text{mA/cm}^2$	90
Figure II.16 : Influence de l'épaisseur de Rubrène sur le rapport des pics jaune (J) / bleu (B) correspondant aux spectres de la Figure II.15.	91
Figure II.17 : Rendements quantiques externes en fonction de l'épaisseur de Rubrène e pour les deux structures.	93
Figure II.18 : Mise en évidence du piégeage des électrons dans le cas du Rubrène inséré dans le DPVBi.	94
Figure II.19 : Courbes de densité de courant en fonction de la tension J-V, pour (e=10nm et d=±5nm) en (a) et (e=1nm et d=±5nm) en (b).	95
Figure II.20 : Les deux structures utilisées pour la variation de la position de 1nm de Rubrène dans le NPB à gauche et dans le DPVBi à droite.	97
Figure II.21 : Influence de la position de 1nm de Rubrène sur les spectres EL (a) dans le cas du NPB et (b) dans le cas du DPVBi.	98
Figure II.22 : (a) : Diagramme chromatique CIE des points obtenus dans le NPB (d<0) et dans le DPVBi (d>0). (b) : Caractéristiques spectrales pour chaque position.	102
Figure II.23 : Photos de quelques OLEDs réalisées au CEA : (1-2-3) : OLEDs bleues à base de NPB/DPVBi, (4-5-6) : OLEDs blanches à base de NPB/DPVBi et de (1nm) de Rubrène, (7-8) : OLEDs jaunes à base de NPB/DPVBi et de (1nm) de Rubrène.	102
Figure II.24 : Influence de la densité de courant sur le rendement quantique externe (a) et sur le rendement lumineux (b).	104
Figure II.25 : Effet de la densité de courant sur les spectres et les coordonnées chromatiques CIE de l'OLED C.	105
Figure II.26 : Comparaison dopage et delta-doping du Rubrène (a) dans le DPVBi et (b) dans le NPB.	109
Figure II.27 : Synthèse chimique et structure moléculaire du composé (OcCz2CN) ₂	112
Figure II.28 : Spectres d'absorption et de photoluminescence du jaune carbazolique en film mince.	113
Figure II.29 : Structure de l'OLED et les spectres EL dans le cas du dopage.	114
Figure II.30 : Structure de l'OLED et les spectres EL dans le cas de la fine couche.	116
Figure II.31 : Structure, diagramme énergétique et spectre d'EL d'une OLED RVB à base de deux émetteurs phosphorescents et un émetteur fluorescent.	123
Figure II.32 : Structure de la WOLED et rendements à gauche, et spectre EL en fonction du courant à droite [82].	124
Figure III.1 : Diffusion des particules dans un espace continu.	130
Figure III.2 : Influence du paramètre de la source g sur la diffusion des excitons.	135
Figure III.3 : Structure de l'OLED utilisée pour la détection des excitons singulets.	137
Figure III.4 : Estimation de la longueur de diffusion des excitons singulets dans le NPB (d<0) et dans le DPVBi (d>0). Les carrés et les points noirs correspondent aux points expérimentaux avec une barre d'erreur de ±20%, le trait plein simule la diffusion avec $\exp(-d/L_d)$	139
Figure III.5 : Effet du courant sur la longueur de diffusion des exciton singulets L_d	141

Figure III.6 : Schéma de principe de l'expérience de mesure de photocourant en régime stationnaire..	145
Figure III.7 : Principe de mesure de la longueur de diffusion des triplets du CBP par la méthode de temps de vol.	147
Figure III.8 : Structure proposée dans la référence [74] pour la mesure de diffusion des triplets du CBP.	147
Figure III.9 : Structure proposée par Baldo et al. [14] pour la mesure de diffusion des triplets de l'Alq ₃ .	148
Figure III.10 : Structure proposée par Sun <i>et al.</i> [82] pour la mesure de diffusion des triplets du CBP.	149
Figure III.11 : Structures moléculaires et spectres de photoluminescence des matériaux utilisés : le CBP, le NPB, l'Alq ₃ et l'Ir(btp) ₂ .	151
Figure III.12 : Structure utilisée pour déterminer la longueur de diffusion des triplets L_d .	152
Figure III.13 : Caractéristiques J-V pour $d=80, 117.5$ et 157.5nm respectivement. Le rendement quantique externe en fonction de la densité de courant est donné en insertion.	153
Figure III.14 : Positions supposées des zones de recombinaison dans la structure choisie.	154
Figure III.15 : L'effet du BCP sur les spectres EL.	155
Figure III.16 : Courbes I-V pour la structure « Hole Only ».	156
Figure III.17 : Structure de l'OLED envisagée pour la mesure de la diffusion des triplets du CBP, avec le champ optique de l'émission rouge d'Ir(btp) ₂ (acac).	158
Figure III.18 : Spectres d'EL normalisés au pic bleu pour différentes positions d .	160
Figure III.19 : Points : intensité d'émission d'Ir(btp) ₂ (acac) en fonction de la position d de la couche dopée pour $J=3\text{mA/cm}^2$. Pointillés : intensité du champ optique simulé.	161
Figure III.20 : Profil du champ optique de l'Ir(ppy) ₃ dans la structure de la référence [82] et les points expérimentaux (rendement quantique externe) avec le fit correspondant.	162
Figure III.21 : Structure utilisée pour l'étude des recombinaisons directes.	163
Figure III.22 : Spectre d'absorption du DCM2 et spectres de photoluminescence (PL) de l'Alq ₃ et du DCM2.	164
Figure III.23 : Spectres d'EL pour différentes positions du DCM2 pour $J=33\text{mA/cm}^2$.	165
Figure III.24 : Effet de la position de $(5 \times 0.2\text{nm})$ de DCM2 dans le CBP.	166
Figure III.25 : Optimisation du champ optique.	169
Figure III.26 : Spectres d'électroluminescence (EL) de l'OLED optimisée pour 5nm de CBP dopée soit par 8% d'Ir(btp) ₂ ou par 1.7% de DCM2 pour $d=12.5\text{nm}$ à $J=15\text{mA/cm}^2$.	170
Figure III.27 : Mise en évidence des exciplexes dans l'interface TCTA/BCP.	171
Figure III.28 : Comparaison de l'intensité de rouge du DCM2 et de l'Ir(btp) ₂ émise pour les deux positions $d=12.5\text{nm}$ et $d=42.5\text{nm}$.	172
Figure III.29 : Influence de la densité de courant sur l'intensité (relative au bleu) normalisée émise par le DCM2 et l'Ir(btp) ₂ pour la position $d=42.5\text{nm}$.	174
Figure III.30 : Variation de l'émission rouge de l'Ir(btp) ₂ en fonction de la position de la couche dopée dans la structure optimisée pour $J=3.3\text{mA/cm}^2$.	175
Figure III.31 : Emission rouge de l'Ir(btp) ₂ pour $I=1\text{mA}$ et $I=20\text{mA}$ en échelle logarithmique.	176
Figure III.32 : Tracé des ajustements des données expérimentales pour différents courants.	178
Figure III.33 : Effet de la densité de courant sur la longueur de diffusion.	179

INTRODUCTION GENERALE

Depuis une vingtaine d'années, la recherche dans le domaine de l'électronique organique s'est considérablement développée en raison de ses applications innovantes et variées. Parmi celles-ci, les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) occupent un des premiers rangs. En effet, très récemment (fin 2007), la commercialisation par *Sony* d'un écran de télévision à base d'OLEDs, a montré la réalité industrielle de cette technologie. Les avantages de cette nouvelle technologie sont nombreux, citons par exemple son faible coût de fabrication avec des procédés simples et bien maîtrisés, et le faible poids dû à sa faible épaisseur, la flexibilité potentielle ou encore la faible consommation d'énergie électrique de cet écran de nouvelle génération.

Cependant la physique de ces composants n'est pas encore bien maîtrisée malgré leur succès commercial. En particulier, la longueur de diffusion des excitons et leur répartition dans la structure, est souvent sujette à caution. C'est pourtant un paramètre clé, utilisé pour augmenter les performances des OLEDs. En particulier, les OLEDs phosphorescentes, révolution en efficacité de ces dispositifs luminescents, tirent parti des grandes longueurs de diffusions des excitons triplets pour optimiser le contrôle de la couleur d'émission.

On distingue deux types de procédés possibles pour obtenir de l'électroluminescence organique : soit à partir des polymères, soit à partir des molécules de faible poids moléculaire, communément appelées « petites molécules ». Les premiers sont étalés par *spin-coating* à partir d'une solution, alors que les petites molécules sont évaporées thermiquement sous vide. En fonction du type de substrat (plastique ou verre), en fonction de l'application, on utilise l'une ou l'autre technique.

Dans la présente thèse intitulée « Contrôle de la couleur d'émission d'une OLED multicouche *via* la diffusion des excitons », on se propose d'étudier des OLEDs à base de petites molécules. La composition de ce manuscrit est la suivante :

- Les principes de fonctionnement général d'une OLED sont donnés dans le premier chapitre ;
- Dans le deuxième chapitre, nous aborderons le contrôle de la couleur d'émission d'une OLED blanche fluorescente non dopée par insertion d'une fine couche émettrice ;
- Enfin dans le dernier chapitre, nous étudierons la diffusion des excitons singulets et triplets, afin d'en déterminer les longueurs de diffusion respectives.

CHAPITRE I

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES OLEDs

Chapitre I : Principe de fonctionnement des OLEDs

L'électroluminescence dans des cristaux organiques (anthracène) fut observée pour la première fois en mode continu par Pope *et al.* en 1963 [1]. Ensuite à partir des années 70, les travaux de A. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa ont abouti à la démonstration de la conduction électronique dans des films de polyacétylène (polymères conducteurs), ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie 2000 [2] [3] [4]. Cependant, la différence de potentiel à appliquer restait trop importante (jusqu'à quelques 100V) pour l'observation d'émission de lumière à cause de la forte épaisseur des cristaux et de la faible mobilité des charges dans ces matériaux. La réalisation de films plus minces par Vincett *et al.* a permis alors l'observation de l'électroluminescence dans des films organiques pour quelques dizaines de volts [5]. Depuis ces dernières découvertes, la recherche sur cette nouvelle ère de "l'optoélectronique organique" n'a cessé d'évoluer. Ainsi la première diode électroluminescente organique (**OLED** en anglais pour *Organic Light-Emitting Diode*) à base de « petites molécules » a été réalisée en 1987 par les chercheurs de la compagnie Eastman Kodak C.W. Tang et S.A. Van Slyke [6].

C'est sur cette dernière avancée scientifique de Tang [6] que se sont développées les OLEDs émettant sur toute la gamme spectrale, et plus récemment les OLEDs émettant de la lumière « blanche » [7]. En effet les OLEDs blanches peuvent être utilisées en tant qu'écrans d'affichage, en tant que téléviseur extra-plat OLED, et aussi en tant que source de lumière pour l'éclairage. En plus de la finesse de l'objet (3mm d'épaisseur pour le premier écran de télévision commercialisé par SONY *corp.* en décembre 2007), une faible consommation d'énergie, une plus grande flexibilité au niveau du substrat, un meilleur rapport de contraste pouvant atteindre 1:1000000, et un angle de vision remarquable autour de 160° sont également des caractéristiques avantageuses de cette nouvelle technologie.

Dans ce premier chapitre, nous présentons les principes de fonctionnement des OLEDs multicouches. Nous allons donner quelques généralités sur les matériaux semi-conducteurs organiques. Nous verrons ensuite comment l'émission de lumière se produit dans les OLEDs avant de décrire le cas particulier des OLEDs blanches.

A – Généralités sur les matériaux organiques

1 - π -conjugaison

Nous allons décrire le fonctionnement physique dans les semi-conducteurs (SC) classiques, donc inorganiques, de types Indium, Arsenic, Gallium ou Phosphore. Les SC inorganiques sont des matériaux présentant un pouvoir de conduction électrique non nul. Ils sont les intermédiaires entre les métaux ne présentant pas de bande interdite et les isolants de gap large. Le gap correspond à la différence d'énergie entre la bande de valence (pleine en électrons à 0 K) et la bande de conduction (vide en électrons à 0 K). Le niveau de Fermi E_f correspondant au niveau maximum occupé par les électrons au zéro absolu est alors situé dans le gap pour les SC. Lorsque la température augmente, certains électrons sont alors capables de dépasser le niveau de Fermi et d'atteindre la bande de conduction. Ce passage de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction induit une lacune d'électron (on parle alors de *trou*) dans la bande de valence. Sous l'influence d'un champ électrique externe, un électron de valence voisin peut se déplacer à la place de l'électron manquant, déplaçant du même coup cette lacune. Ce *trou* est alors capable de se déplacer à travers le matériau et donc de conduire l'électricité.

Par matériaux organiques, il faut comprendre les matériaux composés essentiellement de molécules de carbone, hydrogène, azote ou soufre. On donne l'exemple de l'éthylène C_2H_4 dans la figure I.1. Dans cette molécule, l'atome de carbone se trouve en configuration trigonale (l'atome de carbone tétravalent ne possède que trois voisins). On distingue deux différents types de liaisons : l'une sous la désignation « σ » et l'autre sous la désignation « π ». La première liaison issue de la combinaison des orbitales atomiques hybrides sp^2 constitue une liaison forte dans la molécule du composé organique lorsque deux atomes de carbone trigonaux sont liés (cas de l'éthylène). La deuxième liaison de type orbitale moléculaire π est le résultat de combinaisons des orbitales atomiques $2p_z$. On distingue alors les orbitales moléculaires π correspondant à l'orbitale liante occupée et les orbitales moléculaires π^* correspondant à l'orbitale anti-liante non occupée. On résume ces différentes liaisons dans la figure I.1.

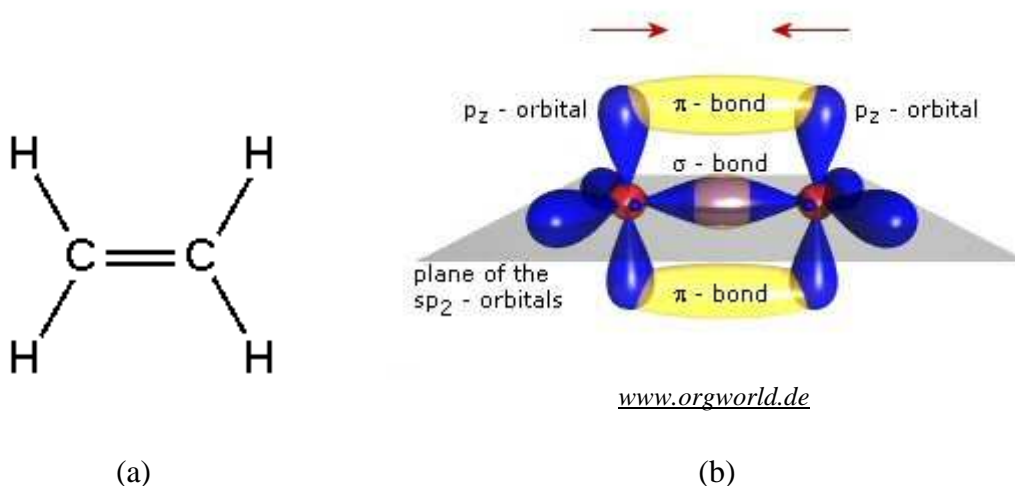


Figure I.1: Formules chimiques de l'éthylène (nom usuel de l'éthène). (a) représente la formule développée et (b) donne la répartition des liaisons σ , des liaisons π (état liant occupé) et π^* (état anti-liant inoccupé). Les « π » sont perpendiculaires au plan formé par les « σ ».

La possibilité de semi conduction dans les SC organiques s'explique par l'alternance des liaisons chimiques simples (C-C) et doubles (C=C). Les matériaux caractérisés par cette alternance sont dits « π -conjugués ». La π -conjugaison permet la conduction intra-moléculaire d'un électron. La conduction entre les molécules, quant à elle, est assurée par les sauts inter-moléculaires grâce à une excitation électronique facile ($\pi - \pi^*$ dans le visible).

2 - Niveaux d'énergie HOMO/LUMO

Nous avons défini précédemment les deux types d'orbitales moléculaires (π et π^*) mises en jeu dans le transport des SC organiques. Parmi les niveaux de celles-ci, on définit deux niveaux d'énergie les plus importants qui sont le niveau de l'orbitale occupée de plus grande énergie notée HOMO (pour « Highest Occupied Molecular Orbital ») et le niveau de l'orbitale inoccupée de plus basse énergie notée LUMO (pour « Lowest Unoccupied Molecular Orbital »). L'écart entre ces deux niveaux définit le gap qui se situe entre 2 et 3 eV typiquement dans les SC organiques électroluminescents. On met en évidence ces deux niveaux HOMO et LUMO dans la Figure I.2.

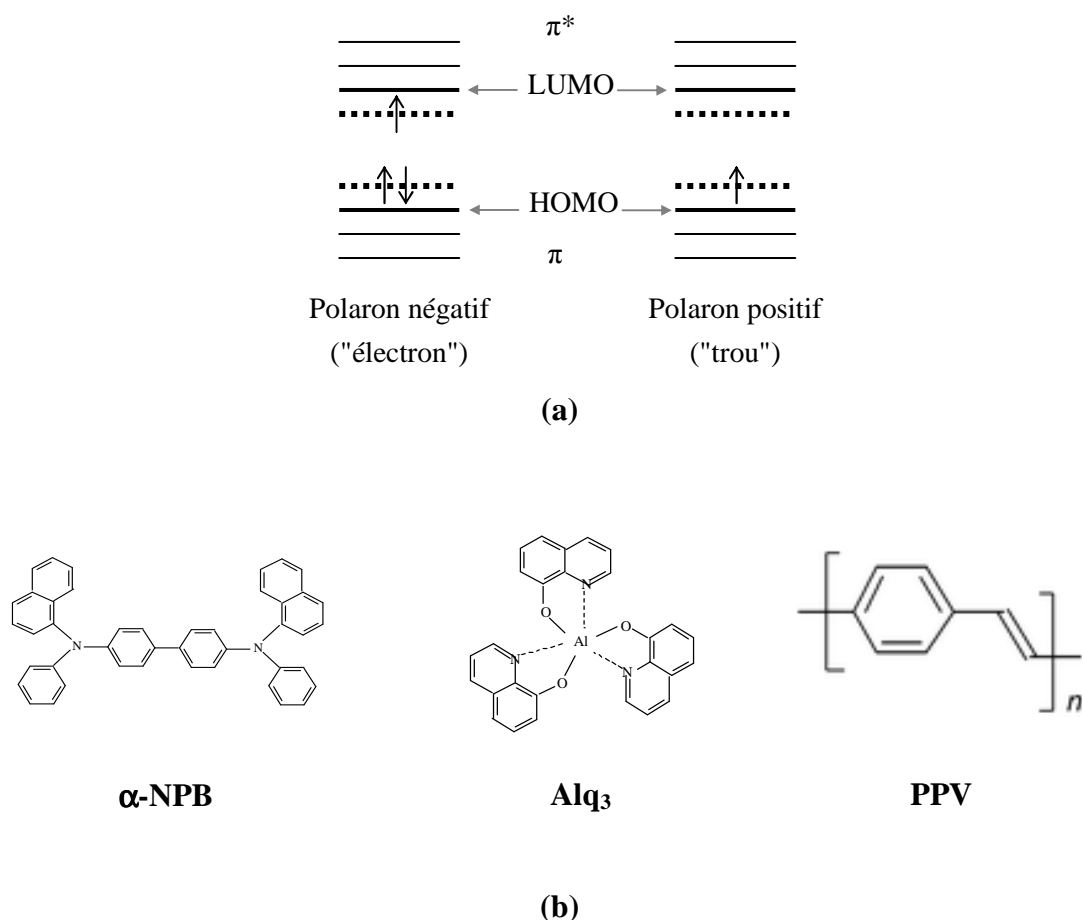


Figure I.2 : (a) Schéma énergétique des polarons dans un système π -conjugué. (b) Exemple de « petites molécules » organiques utilisées dans les OLEDs : NPB¹ et Alq₃, et exemple d'un polymère : PPV (poly(p-phenylènevinylène)).

3 - Définition du polaron

Lorsqu'un électron est injecté (ou retiré) dans une molécule π -conjuguée, celle-ci se déforme localement ainsi que l'entourage de la molécule qui se « polarise » et qui se réarrange aussi au niveau vibrationnel. L'association d'une charge et de la déformation locale qui lui est associée est une quasi-particule appelée **polaron**². Le niveau d'énergie du polaron « positif » (dans le cas d'un trou) ou du polaron « négatif » (dans le cas d'un électron) est légèrement décalé par rapport au niveau de la HOMO ou de la LUMO respectivement, comme illustré en Figure I.2 (a).

¹ Pour tous les matériaux organiques utilisés dans ce manuscrit, se reporter à l'Annexe II pour plus d'informations (nom complet, fonction, structure chimique et spectre de PL).

² Par abus de langage, on appellera souvent dans la suite **électron**, un polaron négatif, et **trou**, un polaron positif.

4 - Petites molécules comparées aux polymères

Par abus de langage, on parle de « petites molécules » pour désigner des molécules organiques non polymères. Généralement (mais pas toujours) ces molécules sont caractérisées par une faible masse molaire.

A l'opposé des petites molécules au plan de la dimension, les macromolécules ou polymères ont également été utilisés pour fabriquer des PLEDs (anglais pour *Polymer Light-Emitting Diode*) [8]. Le principe de conduction des charges électriques dans les polymères ou petites molécules organiques conjugués est souvent considéré comme identique. C'est l'alternance des simples et doubles liaisons qui permet la π –conjugaison dans les molécules comme dans le cas du NPB ou le long de la chaîne comme pour le PPV. Les structures chimiques de ces deux exemples sont données en Figure I.2 (b).

Si le transport dans ces deux types de matériaux est identique, il n'en est pas de même de l'émission de lumière dont quelques différences ont été relevées parmi lesquelles :

- Le contrôle de la longueur d'onde d'émission par la longueur de conjugaison dans les polymères [9, 10] n'est pas envisageable dans les petites molécules ;
- Le rapport des émissions singulet/triplet compris entre 25% et 60% [11, 12] dans les polymères n'est que de 25% dans les petites molécules [13, 14]. Ce sujet est encore très controversé par la communauté du domaine.

Dans le cas des petites molécules la technique utilisée pour la réalisation de couches minces pour la fabrication des composants est l'évaporation thermique sous vide, alors que dans le cas des polymères, le spin-coating ("tournette") ou bien les techniques dérivées de l'impression sont souvent les méthodes utilisées, les liaisons du polymère ne pouvant pas résister à de fortes températures. La réalisation des dispositifs multicouches est donc limitée dans le cas des polymères.

Nous allons présenter dans ce qui suit le fonctionnement détaillé d'une OLED.

B – Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

1 - Principe général en monocouche

Une diode électroluminescente organique (OLED) émet de la lumière lorsqu'elle est traversée par un courant électrique. Dans le cas d'une OLED monocouche représentée en figure I.3, un seul matériau organique est utilisé pour remplir les fonctions suivantes :

- l'injection des charges ;
- le transport ;
- la recombinaison
- l'émission de lumière

Cependant cette structure possède de nombreux inconvénients. Au niveau de l'injection par exemple, le niveau d'énergie à franchir pour les charges est trop important, ce qui conduit à des tensions de seuil élevées. Il est de plus rare d'avoir un matériau ayant de bonnes propriétés de transport à la fois pour les électrons et les trous.

Ces obstacles sont heureusement surmontables par l'utilisation des structures plus complexes (comme nous le verrons par la suite). Par soucis de simplicité, nous allons nous limiter au cas d'une OLED monocouche pour expliquer les phénomènes physiques.

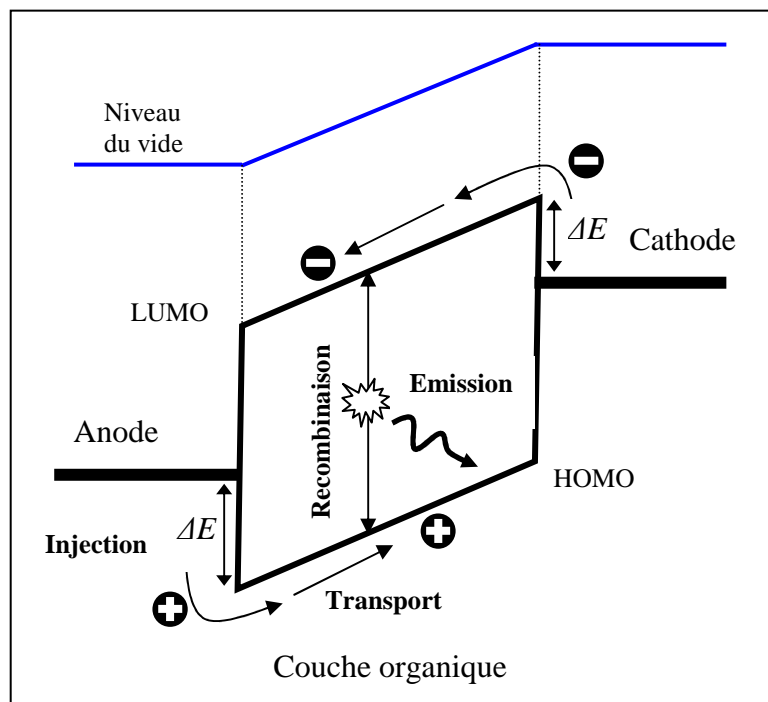


Figure I.3 : Schéma de principe de fonctionnement d'une OLED monocouche.

2 - Injection des charges électriques

La première étape nécessaire pour aboutir à l'émission de lumière électroluminescente dans les OLEDs est l'injection des charges électriques depuis les électrodes. Dans les SC inorganiques, les charges sont déjà présentes dans le matériau dopé. Ici, l'injection consiste à attirer des charges depuis les électrodes vers le matériau organique sous l'effet d'un champ électrique extérieur appliqué. Les charges sont soit des électrons (ou plutôt des polarons négatifs) injectés depuis la cathode soit des trous (polarons positifs) injectés depuis l'anode. Dans chacun des cas, les charges doivent franchir une barrière d'énergie non négligeable formée par l'interface métal/organique.

Parmi les modèles mis en place pour expliquer les phénomènes d'injection dans les organiques, beaucoup sont inspirés des phénomènes d'injection dans les inorganiques. Cependant cette inspiration possède des limites de validité comme nous le verrons.

L'injection des porteurs de charges peut se décomposer en plusieurs courants, dont les principaux sont schématisés en Figure I.4 :

- **courant thermoionique** : principalement dû à l'agitation thermique des molécules. Son expression est :

$$J_{therm} \propto T^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

Avec T la température, ΔE la hauteur de barrière à franchir, k_B la constante de Boltzmann. Même si il est toujours présent, ce courant n'est en général pas prépondérant.

- **assistance par effet Schottky** : cet effet améliore l'injection du courant grâce à une modification de la barrière. Les charges extraites du métal et injectées dans le semi-conducteur organique interagissent avec les autres charges du métal. En effet, lorsqu'on est proche de la cathode par exemple, l'électron injecté laissant place à une charge image est attiré par celle-ci avec une force de rappel [15]. Comme l'électron poursuit son chemin, il voit alors une diminution de la barrière à franchir. L'expression reliant cet effet au courant thermoionique est :

$$J_{schot} = J_{therm} \cdot \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Avec :

$$\beta = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}}$$

Avec J_{therm} représentant le courant thermoionique cité précédemment, F le champ électrique à l'interface, T la température et k_B la constante de Boltzmann, e la charge élémentaire de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du SC.

Généralement il faut un grand champ électrique pour diminuer de manière significative la barrière d'énergie. Il faut un champ électrique $F_0 = 10$ kV/cm, pour diminuer la barrière de potentiel de 20 meV (avec $\epsilon_r = 4$), ce qui conduit ici au doublement du courant thermoionique puisque $J_{schot} = 2 \cdot J_{therm}$.

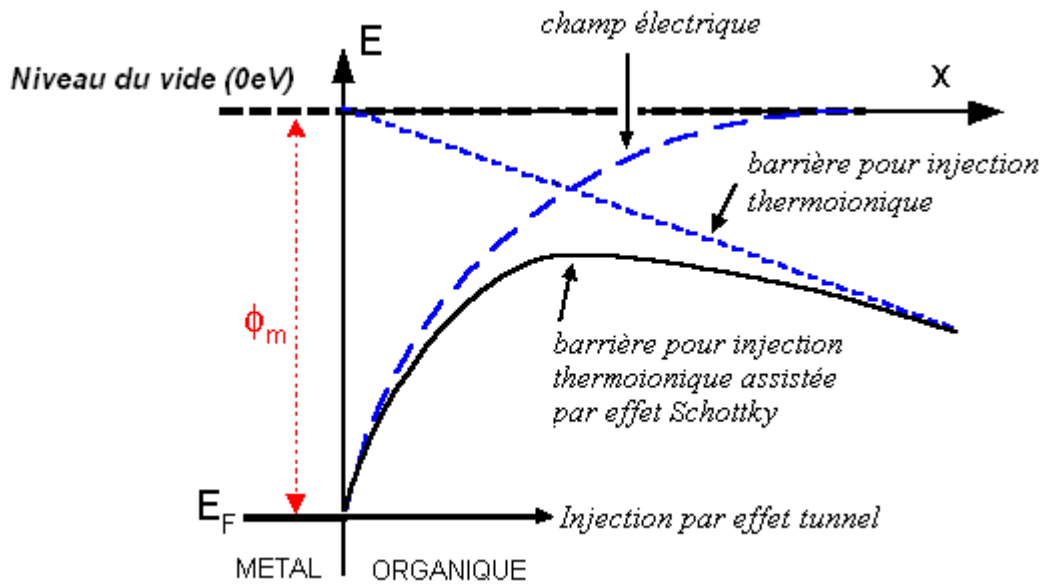


Figure I.4 : Différents mécanismes d'injection depuis une électrode.

- **courant par effet tunnel :** lorsque l'épaisseur de la barrière est suffisamment fine, les charges peuvent être injectées directement depuis le niveau de Fermi E_F . Le courant ainsi généré est décrit par l'équation de Fowler-Nordheim [16-18] et résulte d'un effet tunnel :

$$J_{\text{tun}} \propto F^2 \exp\left(-\frac{b}{F}\right) \quad (3)$$

où b est une constante, et F le champ électrique.

Il est important de remarquer qu'aucun des modèles précédents n'est satisfaisant pour expliquer les phénomènes d'injection à l'interface Métal/Organique. Souvent c'est leur combinaison qui permet de modéliser cette injection. D'autre part, avec une telle configuration de l'OLED (monocouche), au niveau de l'injection, le niveau d'énergie à franchir pour les charges est trop important, ce qui nécessite des tensions de seuil élevées.

3 - Transport des charges électriques

Modèle du saut (ou « *Hopping* »)

La plupart des modèles établis sur le transport et l'injection des charges se basent sur l'expression de Miller-Abrahams [19] exprimant la fréquence de sauts de charges (voir figure ci-après) à une distance donnée entre deux molécules d'états d'énergie donnés. On distingue deux cas en fonction de la température. A basse température et à couplage électron/phonon faible, en négligeant l'effet du polaron, le taux de sauts W_{ij} d'un électron d'un site i d'énergie E_i à un nouveau site j d'énergie E_j est donné par :

$$W_{ij} = \nu_0 \exp\left(\frac{-2r_{ij}}{b}\right) \exp\left(-\frac{|E_i - E_j| + E_i - E_j}{2k_B T}\right)$$

Où ν_0 est la fréquence des vibrations atomiques et b la distance séparant les deux sites i et j .

A haute température avec un fort couplage, c'est la loi de Marcus qui est alors utilisée [20]:

$$W_{ij} = \frac{J^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2E_p k_B T}} \exp\left(-\frac{E_p}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{2k_B T}\right)$$

Où J représente l'intégrale de transfert entre les sites et E_p l'énergie de liaison polaronique.

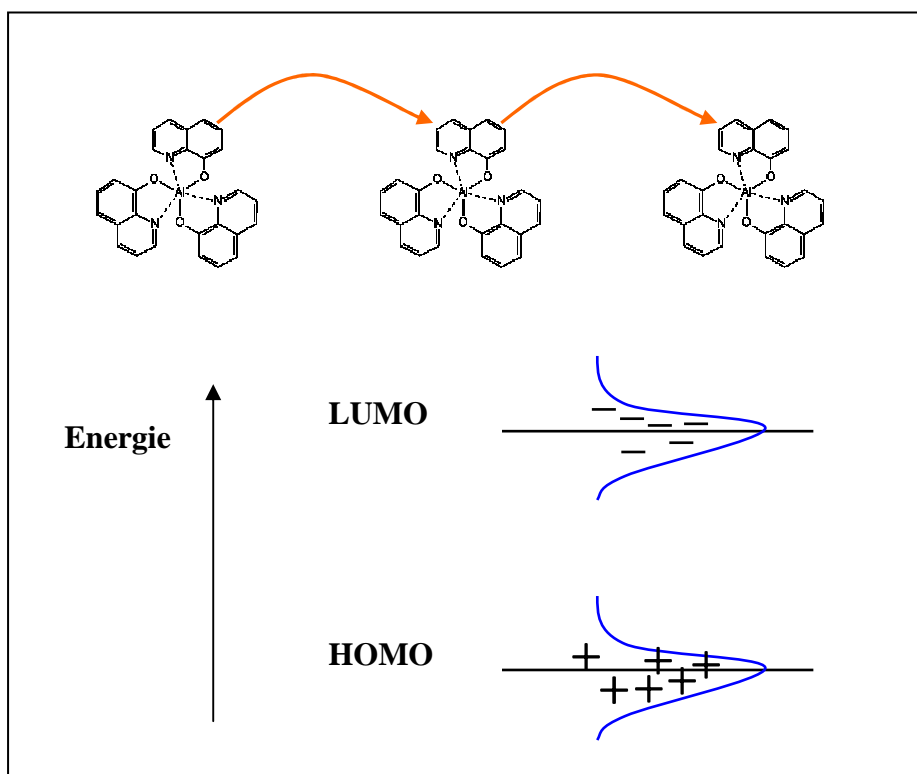


Figure I.5 : Modèle du saut (« hopping ») d'un électron dans une molécule d'Alq₃ en haut et représentation de la dispersion gaussienne en bas.

Dans les matériaux organiques, le désordre énergétique dû au caractère amorphe des molécules est assez important, contrairement aux inorganiques. Ceci implique que le transport de charges le plus élémentaire est le transfert de charges entre deux états localisés (c'est-à-dire dans ce cas entre deux molécules voisines) [21]. L'efficacité de ce transfert dépend de l'amplitude de l'intégrale de transfert J entre deux molécules adjacentes [22]. Souvent ce mécanisme de « saut » de molécule en molécule correspond bien au modèle de transport dans les polymères qui font souvent intervenir plusieurs segments moléculaires (monomères).

Mobilité

Une autre donnée importante pour traiter le transport est la mobilité. Sous un champ électrique typiquement de 0.5 MV/cm, la mobilité des trous dans les matériaux organiques est typiquement de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-4} cm²V⁻¹s⁻¹ et la mobilité des électrons est environ de 2 ordres de grandeurs plus faible que celle des trous. La mobilité des charges (électron ou trou) dans les semi-conducteurs organiques amorphes dépend généralement de la température et du champ électrique appliqué et est donnée par :

$$\mu(F, T) = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \cdot \exp(\gamma \sqrt{F}), \quad (4)$$

Avec :

μ : la mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

F : le champ électrique appliqué ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)

T : la température (K)

μ_0 : la mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) à champ nul et à température T (K)

Δ et γ : coefficients empiriques du matériau

k_B : la constante de Boltzmann

En se basant sur une distribution d'états gaussienne n_t (voir figure I.5), Bässler a abouti aux expressions suivantes [23]:

$$\Delta = \frac{(2\sigma)^2}{9k_B T} \quad \text{et} \quad \gamma = C \left[\left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right]$$

Avec la gaussienne :

$$n_t = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right)$$

où N_t représente la densité totale de pièges dans le matériau, E l'énergie des pièges, σ est la largeur de la distribution, C et Σ sont des constantes. Là encore ce modèle gaussien n'est pas parfait et reste controversé.

Nous allons nous intéresser désormais à la recombinaison radiative des excitons, qui est la source de la luminescence.

4 - Recombinaison

Un exciton, assimilé à une quasi-particule neutre, est une paire électron-trou liée par l'interaction coulombienne.

Il existe deux sortes d'excitons (illustrés en figure I.6) : l'exciton dit de « Wannier-Mott », concerne les matériaux inorganiques et s'étend sur un rayon voisin de 10nm et l'exciton dit de « Frenkel », plus petit, qui s'étend sur un rayon de l'ordre du nanomètre. Ce dernier intervient

dans les matériaux à faible constante diélectrique, comme le cas des organiques (de constante diélectrique 3-4 typiquement).

Différents excitons

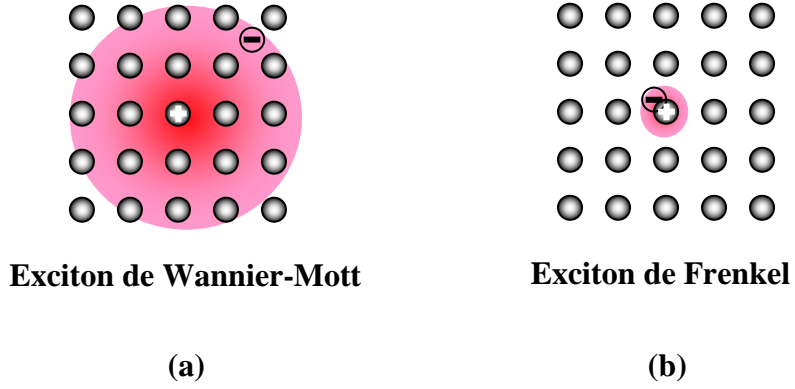


Figure I.6 : Deux types d'excitons : (a) de type Wannier-Mott et (b) de type Frenkel.

Formation des excitons

Un exciton se forme dès lors qu'un électron et un trou sont séparés d'une distance définissant le rayon d'Onsager r_c donné par la relation :

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$$

où q est la charge élémentaire de l'électron, ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r est la permittivité relative du matériau, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. r_c est la distance pour laquelle l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux charges est égale à l'énergie thermique $k_B T$.

Lorsque le libre parcours moyen des porteurs de charges est très inférieur à r_c , ce qui est le cas dans les matériaux organiques, le mécanisme qui régit la recombinaison des porteurs est le mécanisme de Langevin. Le taux de recombinaison $R_{n,p}$ est donné par :

$$R_{n,p} = \beta np \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{q(\mu_n(F) + \mu_p(F))}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

avec n [p] : la concentration des électrons [trous] et $\mu_n(F)$ [$\mu_p(F)$] : la mobilité des électrons [des trous] pour un champ F donné. β représente le rendement de recombinaison, c'est la probabilité qu'un électron et un trou forment un exciton.

Les différents processus physico-chimiques simplifiés intervenant dans les molécules sont résumés dans le diagramme de Jablonski ci-dessous.

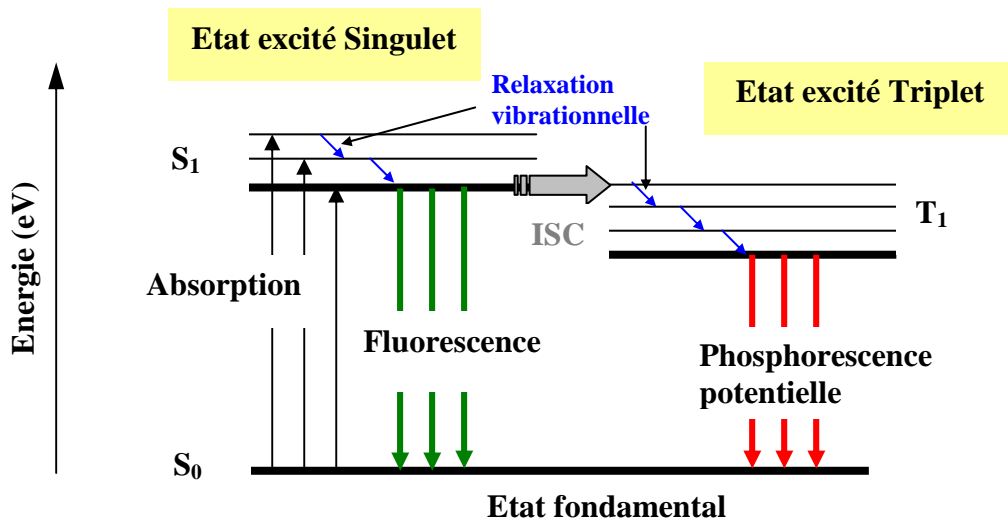


Figure I.7 : Diagramme de Jablonski avec les niveaux d'énergie excités singulets (S) et triplets (T). (ISC signifie Inter-System Crossing).

Une fois les excitons créés, ils peuvent évoluer selon divers mécanismes [24, 25]:

- (1) – désexcitation radiative vers l'état fondamental
- (2) – diffusion
- (3) – transfert d'énergie vers un dopant

(4) – pertes :

- désexcitation vibrationnelle vers l'état fondamental
- interaction avec une charge électrique
- dissociation
- interactions intermoléculaires
- piégeage → immobilisation

Un exciton est soit singulet S_1 (de spin total = 0) soit triplet T_1 (de spin total = 1) comme représenté dans la figure I.7. Sur les nombreuses paires de charges électron-trou créées chacune aléatoirement de spin $\pm 1/2$, il se forme alors les deux types d'excitons, les singulets et les triplets, en proportion $\rho = 25\%$ et $(1 - \rho) = 75\%$ respectivement³. Lorsque la molécule se trouve à l'état excité S_1 , des pertes d'énergie sous forme vibrationnelle se produisent. Des interactions entre l'état singulet et l'état triplet, nommées ISC (pour Inter System Crossing), ont lieu également dans certaines conditions (type de matériau, très faible différence d'énergie entre S_1 et T_1 pour un meilleur couplage, etc...). Après un certain temps relativement court $< 10^{-6}$ s, le retour permis $S_1 \rightarrow S_0$ sans changement de spin s'accompagne d'émission de lumière : c'est la fluorescence. Le retour $T_1 \rightarrow S_0$ est une transition interdite dans un matériau fluorescent car elle nécessiterait un changement de spin. Cependant lorsqu'il existe comme dans le cas des organométalliques un couplage spin-orbite entre un métal lourd et ses ligands, cette transition devient permise et donne naissance à de la lumière : c'est la phosphorescence.

Dans un matériau fluorescent, par définition, la désexcitation radiative pour l'exciton vers l'état fondamental (1) ne peut se faire que par des états singulets. Les triplets se désexcitent sous forme de vibration (4) s'accompagnant de chaleur. Dans un phosphorescent, les deux types d'excitons peuvent se désexciter de manière radiative vers l'état fondamental.

Avant d'émettre de la lumière, un exciton peut transférer son énergie à une molécule voisine semblable qui peut à son tour transférer à une autre molécule voisine semblable etc... On dit alors qu'il s'agit d'une **diffusion** (2) de l'exciton. L'équation de diffusion régissant la densité des excitons $N(x,t)$ est donnée par :

³ On peut se rapporter à l'Annexe IV pour plus de détails sur cette notion de Singulets/Triplets.

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} - \frac{N(x,t)}{\tau} + G - kN(x,t)^2$$

Où :

N : densité des excitons (singulets ou triplets) (cm^{-3})

D : la constante de diffusion (cm^2/s)

G : génération des excitons ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

τ : durée de vie d'un exciton (ns ou μs)

k : taux d'annihilation (« Pertes ») triplet-triplet ou singulet-singulet

Après diffusion sur une longueur de quelques nanomètres, l'exciton peut se désexciter sous forme radiative (1) ou bien il peut transférer son énergie à un dopant⁴ (3).

Parmi les sources de pertes (4) dans les OLEDs, on trouve celle due aux interactions entre les excitons et les charges électriques, et celle due aux dissociations des excitons. Dans le premier cas, une charge électrique voisine peut entraîner une désactivation non-radiative de l'exciton. Dans le deuxième cas, un exciton peut simplement se séparer en un électron et un trou, surtout à fort champ électrique.

5 - Extraction de lumière

Modes extraits / modes guidés

Une fois les photons émis, il faut les extraire de la diode. On donne en Figure I.8 les différents cas à distinguer selon la destination finale des rayons lumineux dans le cadre de l'optique géométrique.

⁴ Dans le cas du dopage, le transfert par Förster est présenté dans l'Annexe III.

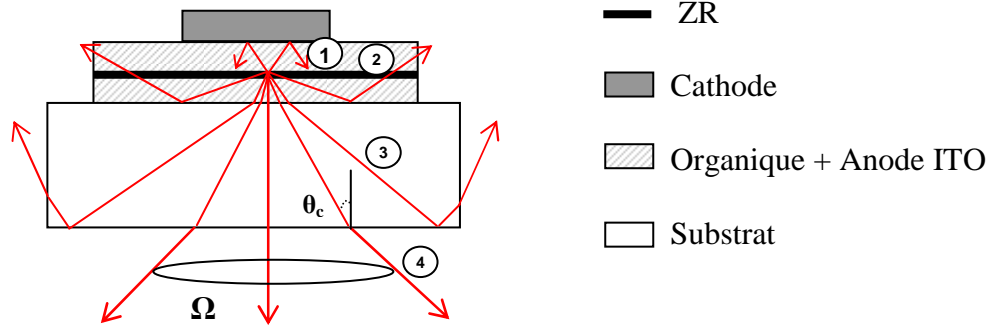


Figure I.8 : Schéma de la structure des modes guidés et des modes extraits par l'approche de l'optique géométrique.

Une partie des photons générés dans la zone de recombinaison (ZR) sont envoyés vers la cathode métallique qui joue alors aussi le rôle du miroir. Ces derniers sont alors réfléchis ①. Toujours depuis la ZR, des rayons envoyés vers le substrat sont soit totalement réfléchis ② sur la première face du substrat en verre (modes guidés dans l'ITO ~ 50% [26]), soit réfractés dans le milieu substrat ③ et ④ (modes guidés dans le substrat ~ 30% [27]). Parmi ces rayons, un faible nombre seulement de rayons sont collectés en sortie ④ par notre spectromètre (20%).

L'angle solide Ω correspondant aux rayons récoltés en sortie s'écrit : $\Omega = 2\pi(1 - \cos \theta_c)$ qui devient pour θ_c petit, $\Omega \sim \pi\theta_c^2 = \pi/n^2$ où θ_c est l'angle limite de réflexion totale. Le couplage étant défini par le rapport de l'angle solide Ω par l'angle solide total 4π , on trouve: $\Omega/4\pi = 1/4n^2$. Ce qui conduit à un couplage η_{coupl} donné par :

$$\eta_{coupl} = 2 \cdot \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2n^2} \quad (5)$$

Le facteur 2 apparaissant dans la première égalité correspond à l'effet de la réflexion par le miroir formé par la cathode.

Si on traite le problème sous l'aspect ondulatoire, il faut tenir compte des interférences qui se produisent alors entre les ondes directement émises vers le substrat et les ondes réfléchies par le miroir formé par la cathode [28]. Une OLED est une cavité de taille L entre un vrai miroir (Al) et un pseudo miroir ITO/verre (substrat). Si $L \sim \lambda$ alors on obtient une microcavité.

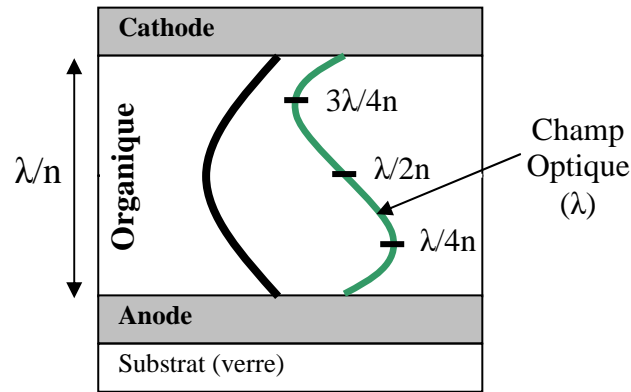


Figure I.9 : Représentation de deux modes du champ différents : effet de microcavité.

Effet de microcavité

Une microcavité unidimensionnelle est un résonateur optique composé de deux réflecteurs coplanaires séparés d'une distance de l'ordre de la longueur d'onde. En faisant varier l'épaisseur de la couche organique, le phénomène d'interférences entre les différents modes émis modifie le spectre d'émission. On donne un exemple illustrant cet effet en figure I.9, où le mode fondamental et le premier mode sont représentés. On s'aperçoit que la zone de recombinaison (représentée en petits traits noirs) doit être située à $\lambda/4n$ ou à $3\lambda/4n$ pour l'obtention d'un maximum de lumière correspondant à un « ventre » du mode. Le coefficient d'extraction η_{coupl} peut varier de 0 à $(1/2n^2)$ en fonction de la position de la couche dans le profil de champ (cf à l'Annexe V).

La lumière émise par l'OLED est composée de plusieurs modes TM (transverse magnétique) ou TE (transverse électrique). A chaque longueur d'onde émise, correspondent plusieurs modes. Généralement le mode fondamental est toujours présent. En fonction de la taille de celle-ci, les autres modes sont alors sélectionnés dans la cavité formée par la cathode-substrat avec les organiques comme milieu.

Les calculs détaillés intervenant dans une cavité de type Fabry-Pérot pour l'évaluation du rendement sont donnés en annexe V pour les deux aspects géométrique et ondulatoire.

6 - Rendement quantique externe (η_{ext})

Le rendement quantique interne dans une OLED fluorescente est défini par la relation suivante :

$$\eta_{\text{int}} = \frac{N_{\text{photons émis internes}}}{N_{\text{charges injectées}}} = \beta \cdot \rho \cdot \eta_{\text{PL}} \quad (6)$$

où $N_{\text{photons émis internes}}$ représente le nombre total de photons émis à l'intérieur de l'OLED, $N_{\text{charges injectées}}$ le nombre de trous ou d'électrons injectés, β est le rendement de recombinaison, c'est-à-dire le rendement de formation des excitons, ρ est la proportion d'excitons susceptibles d'émettre de la lumière ($\rho=0.25$ pour les fluorescents (seuls les singulets émettent de la lumière) et $\rho=1$ pour les phosphorescents (les singulets et les triplets émettent)) et η_{PL} est le rendement de PL. On préfère définir un rendement plus accessible expérimentalement qui est le rendement quantique externe.

Dans le cas d'une OLED fluorescente, on voit donc que le rendement quantique interne est limité à 25% (émission de lumière par les singulets seuls) en supposant $\beta = \eta_{\text{PL}} = 1$. La quantité de lumière récupérable en sortie est donnée approximativement par la relation suivante [29, 30] :

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{coupl}} \times \eta_{\text{int}} = \frac{1}{2n^2} \times 0.25 \quad (7)$$

où n représente l'indice de réfraction du milieu où sont émis les photons. Dans le cas du substrat en verre d'indice n valant 1.5, on obtient un rendement quantique externe approximatif $\eta_{\text{ext}} \approx 5\%$. Autrement dit environ 80% de la lumière produite (elle-même égale à 25% des charges injectées) est perdue. Les relations (6) et (7) combinées donnent un rendement quantique externe :

$$\eta_{\text{ext}} = \beta \cdot \rho \cdot \eta_{\text{PL}} \cdot \eta_{\text{coupl}} \quad (8)$$

Où les paramètres sont déjà définis précédemment. On résume les différentes étapes du processus de l'EL dans une OLED depuis l'injection jusqu'à émission de lumière externe par la Figure I.10.

7 - Les OLEDs multicouches

De nombreux problèmes se posent pour le cas de l'OLED monocouche. Au niveau de l'injection électrique par exemple, pour une injection thermoionique efficace des électrons au niveau de la cathode (utilisant généralement les métaux LiF-Al ou Mg de travail de sortie proche de 3 eV), le matériau organique doit avoir une affinité électronique $A_e > 3 \text{ eV}$ et un faible potentiel d'ionisation $I_p < 5 \text{ eV}$ pour une injection de trous efficace (si on considère que l'anode est formée d'ITO de travail de sortie 4.7 eV). Or ces conditions sont contradictoires avec la gamme d'énergie des photons observés dans le visible de 2 à 3 eV [31] puisque l'énergie du photon en première approximation est $E_g \leq I_p - A_e$.

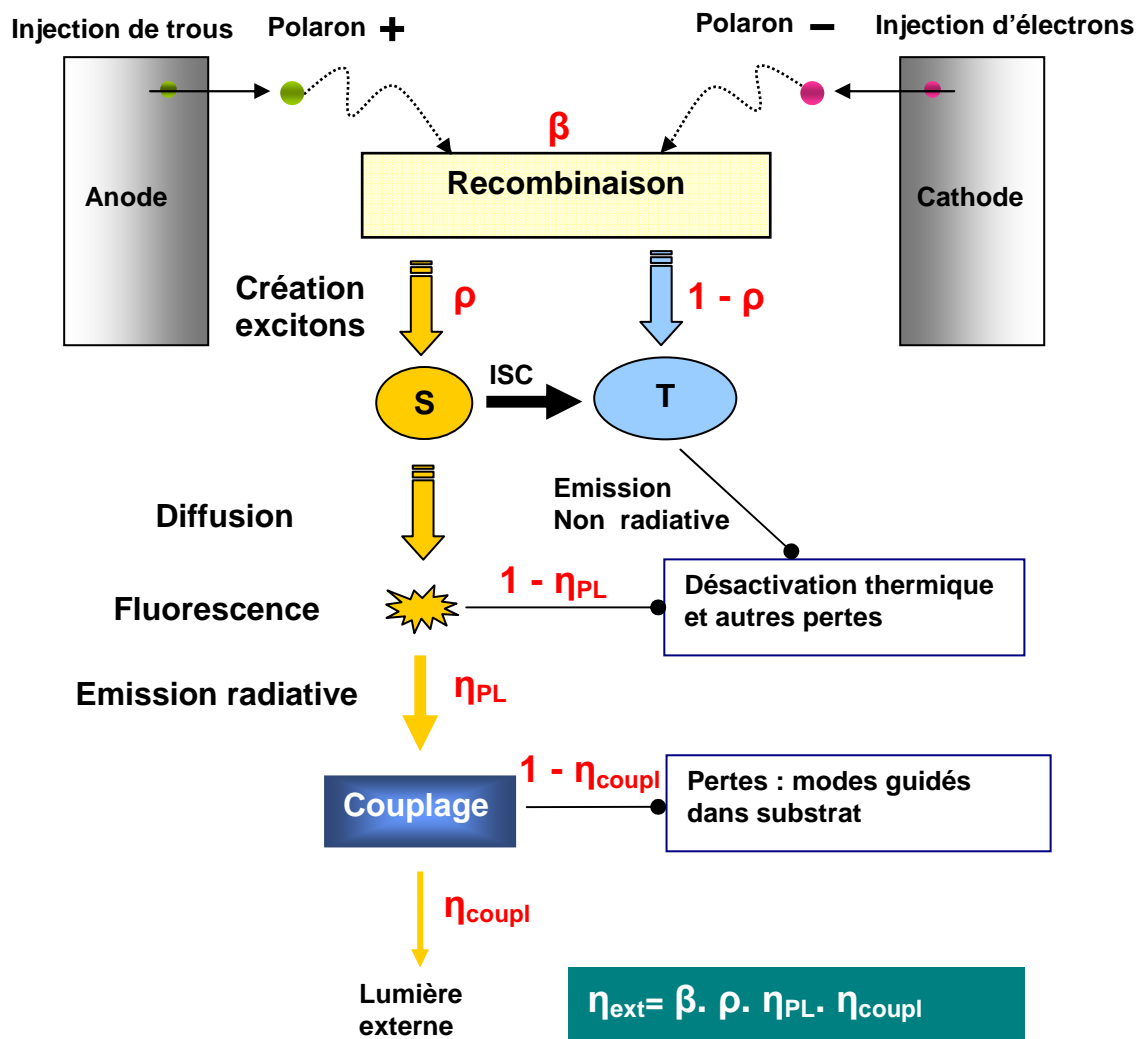


Figure I.10 : Représentation schématique des processus élémentaires intervenant dans une OLED fluorescente. On a représenté notamment la recombinaison des charges, la création des excitons, l'émission de lumière jusqu'au rendement de la lumière externe.

Un autre problème se produisant dans le système à une seule couche est le "quenching"⁵ proche des électrodes. En effet, comme généralement $\mu_n \ll \mu_p$, la zone de recombinaison se situe proche de la cathode. Les excitons ainsi formés sont alors « quenchés ».

Le but d'utiliser les structures multicouches est de s'affranchir de ce quenching d'une part, et d'améliorer aussi bien l'injection, le transport et la balance des charges d'autre part. L'utilisation des matériaux spécifiques pour l'injection et le transport permettra ainsi d'améliorer les performances d'une OLED.

La formule (8) met en évidence les paramètres, cités ci-dessous, à améliorer pour aboutir à une diode électroluminescente performante.

a) Optimisation de η_{ext}

Amélioration de β :

Pour optimiser l'équilibre de charges, il faut améliorer l'injection des charges en insérant des couches organiques spécifiques à l'injection des charges souhaitée (EIL pour *Electron Injection Layer* ou HIL pour *Hole Injection Layer*). Les molécules considérées pour remplir ce rôle comme par exemple l' Alq_3 ⁶ (EIL) et le CuPc (HIL) sont caractérisées par une bonne mobilité des électrons (trous) et surtout un niveau LUMO (HOMO) proche de la cathode (anode). En plus de l'injection, l'utilisation des couches de transport (ETL pour *Electron Transporting Layer* ou HTL pour *Hole Transporting Layer*) caractérisées par leur mobilité importante permettent d'optimiser le transport des charges dans les organiques.

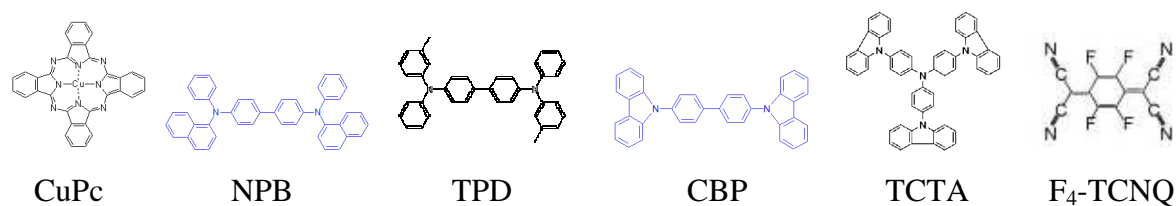


Figure I.11 : Structures chimiques de quelques molécules utilisées pour injecter ou transporter les trous, citées dans ce paragraphe.

⁵ Lorsque deux molécules excitées sont très proches les unes des autres, elles peuvent interagir entre elles et se désexciter de façon non radiative et ainsi diminuer le rendement quantique du composé. On appelle de façon générale ce type de phénomène « quenching ». Il est bien sûr d'autant plus important que la concentration est grande.

⁶ Se reporter au tableau de l'Annexe II pour plus de détails sur toutes les molécules utilisées dans ce travail.

On donne en Figure I.11 les structures chimiques des molécules pour l'injection, le transport et le dopage (électrique) des trous.

Transporteurs de trous (HTL) :

La majorité des matériaux organiques conduisent les trous; ils sont dits *Donneurs* (d'électrons) par abus de langage ou plutôt transporteurs de trous. Ainsi dans une structure OLED, la couche HTL se situe proche de l'anode, source de charges positives. Un bon transporteur de trous est caractérisé par un HOMO relativement profond (autour de 5,4 eV) et une mobilité de trous importante. La couche HTL est d'autant meilleure que son HOMO est proche du niveau de Fermi de l'anode. Une technique récente consiste à utiliser le dopage électrique des matériaux comme dans le cas des SC inorganiques. Cette technique est basée sur un nouveau concept sur les semi-conducteurs organiques, qui a été introduit par Pfeiffer *et al.* (l'équipe de Karl Léo en Allemagne) [32]. Il consiste à doper, non pas les couches émettrices, mais tout simplement comme dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, à doper les couches de transport des électrons et des trous de façon à améliorer le transport des charges. Le F4-TCNQ est utilisé du côté des trous pour doper la couche d'injection des trous (phtalocyanine de Zinc par exemple [32]). On augmente alors le nombre de porteurs et donc le courant. Ceci permet de diminuer considérablement les tensions appliquées et d'aboutir à de bons rendements en puissance : 10000 cd/m² à 4 V pour une OLED verte à base d'Ir(ppy)₃. Parmi les matériaux HTL les plus utilisés, on peut citer : le α -NPB, le TPD, le CBP et le TCTA. Les deux derniers sont aussi utilisés en tant que transporteur d'électrons et matrice pour les dopants.

Transporteurs d'électrons (ETL) :

En plus des transporteurs de trous, il est nécessaire d'introduire des matériaux pour transporter les électrons provenant de la cathode jusqu'à la zone de recombinaison. Les matériaux organiques ayant la capacité de conduire des électrons, sont désignés par *Accepteurs* ou transporteurs d'électrons. L'Alq₃, le DPVBi et le CBP sont souvent utilisés pour le transport des électrons (voir Figure I.12). Comme dans le cas du HTL, un bon matériau ETL se justifie par une mobilité des électrons importante et un LUMO proche du travail de sortie de la cathode. Le CBP est un cas particulier puisqu'il est souvent considéré de matériau « ambipolaire » du fait de la mobilité des trous et de celle des électrons relativement voisines. Sous un champ électrique de 4.1×10^5 V/cm, μ_h et μ_e valent 10^{-3} et 10^{-4} cm²/Vs respectivement [33].

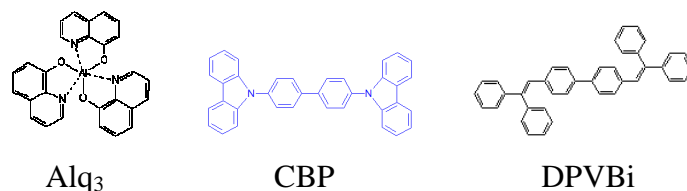


Figure I.12 : Structures chimiques de quelques molécules relatives aux électrons, citées dans ce paragraphe.

Une disposition adéquate de ces différentes molécules permet le confinement des électrons et des trous au niveau de la zone de recombinaison grâce à des barrières d'énergie (voir Figure I.13), ce qui améliore la valeur de R_p , c'est-à-dire le taux de recombinaison. On donne la structure d'une OLED multicouche contenant de tels matériaux en Figure I.13.

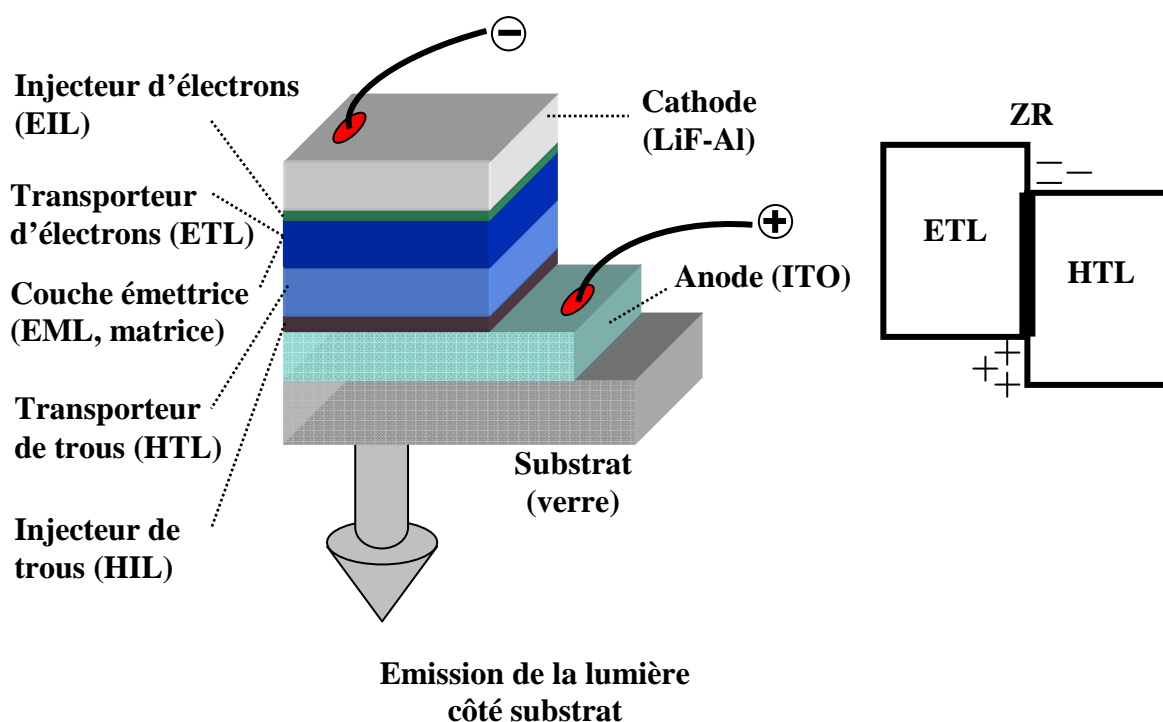


Figure I.13 : Structure simplifiée d'une OLED multicouche avec émission de lumière du côté substrat (à gauche) et le diagramme d'énergie simplifié correspondant (à droite).

Amélioration de η_{PL} :

L'autre facteur à améliorer est le rendement radiatif η_{PL} . Ainsi la couche émissive ne doit pas posséder un rendement trop médiocre. Cette amélioration intéresse les chimistes qui synthétisent de nouveaux matériaux organiques spécifiques ayant un rendement de photoluminescence important. Le rubrène par exemple (voir Figure I.14) est choisi comme émetteur jaune pour son excellent rendement de photoluminescence [34] qui atteint 98% lorsqu'on l'utilise comme dopant dans une matrice d'Alq₃ (tris (8-hydroxyquinolinolato) aluminium (III)) ou 100% dans une matrice de TPD (*N,N*'-diphenyl-*N,N*'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine).



Rubrène

Figure I.14 : Structure chimique de la molécule de Rubrène.

Amélioration de ρ :

En utilisant des phosphorescents organiques, le nombre d'excitons susceptibles de donner naissance à des photons augmente, et peut même sous certaines conditions [35, 36] atteindre 100% de rendement puisque dans ce cas les triplets sont aussi émetteurs de lumière. Ainsi on obtient un rapport ρ maximal de 1. Les matériaux à base d'Iridium (III) sont très utilisés dans le domaine des OLEDs comme le FIr(pic)⁷ pour le bleu, l'Ir(ppy)₃ pour le vert ou l'Ir(btp)₂ (acac) pour le rouge représentés en Figure I.15.

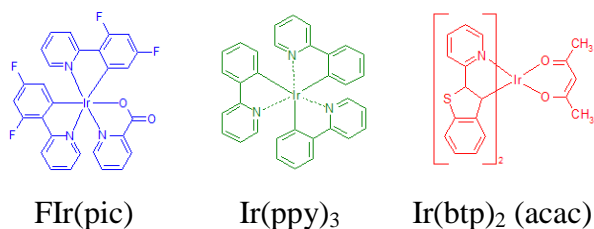


Figure I.15 : Structures chimiques des molécules phosphorescentes à base d'Iridium (III).

⁷ Nom complet : bis(2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-N, C²) picolinate. Pour les autres molécules, voir l'Annexe II.

Amélioration de η_{coupl} :

Le tout n'est pas de créer plus de lumière (améliorations précitées), faut-il encore pouvoir la récupérer. Plusieurs techniques visant à améliorer η_{coupl} se sont développées. Parmi elles, la première consiste à structurer les faces du substrat comme un réseau pour éviter le guidage de la lumière dans le substrat. Mais on trouve également l'idée d'accoler sur la face externe du substrat un matériau d'indice de réfraction intermédiaire substrat/air.

Malheureusement, ces premières méthodes présentent une dépendance angulaire de l'intensité ou de la couleur émise. Une nouvelle technique consistant à utiliser un miroir diélectrique $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ entre le substrat et l'anode transparente a permis d'améliorer la brillance de 170% sous un angle de 60° [37]. Une autre technique permettant d'obtenir une meilleure extraction de lumière est de déposer sur le substrat (côté extérieur cette fois-ci) un réseau 2D de microlentilles [26]. Avec des lentilles de $10\mu\text{m}$ de diamètre à base de poly(diméthyl-siloxane) (PDMS), Moller et Forrest ont obtenu avec cette technique une amélioration de 1.5 fois le rendement externe sans lentilles. Aucune variation du spectre avec l'angle n'est observée.

b) Ingénierie de la couleur

La lumière émise par les OLEDs est caractérisée par son spectre d'électroluminescence (EL), sa température de couleur corrélée (CCT pour « correlated color temperature »), ses coordonnées CIE (x ;y) de la Commission Internationale de l'Eclairage, et de son CRI (Color Rendering Index pour l'indice de rendu des couleurs) pour le cas particulier des OLEDs blanches [38, 39].

Dans tout ce qui suit nous nous limiterons au domaine visible (pour l'œil) du spectre électromagnétique pour l'observation des spectres d'EL. On donne à titre d'exemples les spectres EL de quelques molécules utilisées⁸ : DPVBi, Ir(ppy)₃, Rubrène et Ir(btp)₂(acac).

Les couleurs de ces matériaux bleu (DPVBi), vert (Ir(ppy)₃), jaune (rubrène) et rouge (Ir(btp)₂) illustrés en Figure I.16 correspondent à une émission maximum aux longueurs d'ondes respectives 450 nm, 530 nm, 576 nm et 620-680 nm. Le domaine du spectre visible (400-800 nm) est ainsi couvert par le DPVBi pour le bleu, le rubrène pour le jaune et les phosphorescents à base d'iridium III : Ir(ppy)₃ et Ir(btp)₂(acac) pour le vert et le rouge respectivement.

⁸ Se reporter à l'Annexe II pour plus de détails sur les molécules utilisées.

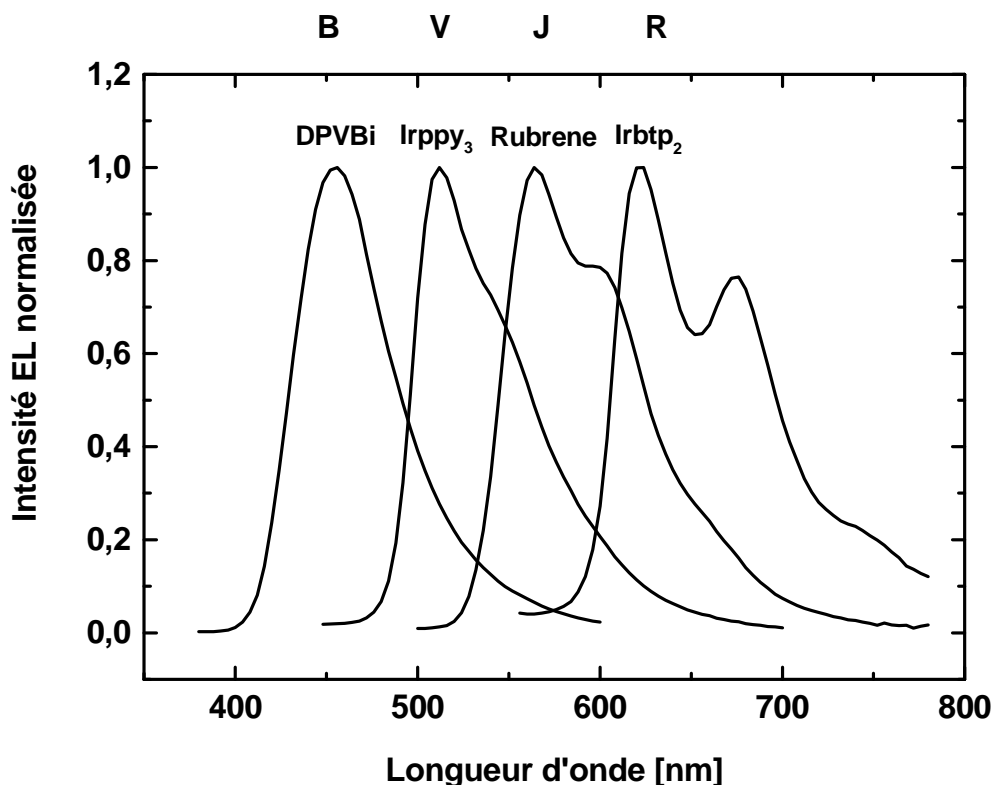
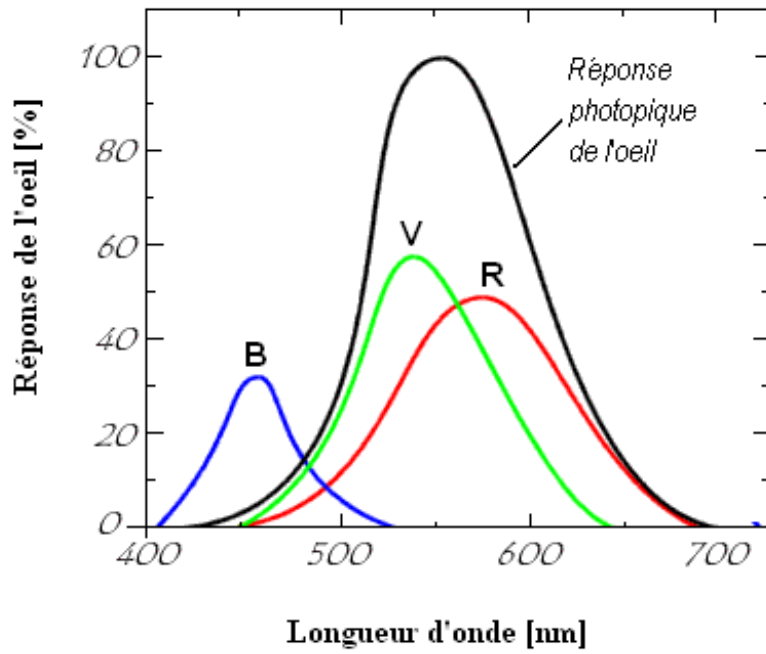


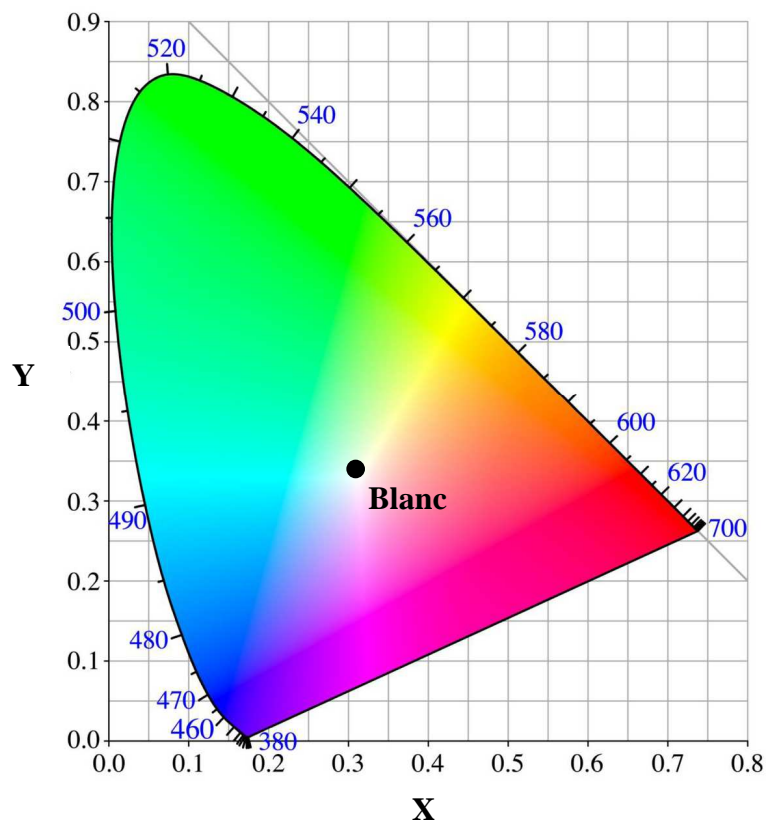
Figure I.16 : Spectres d'électroluminescence de quelques molécules utilisées.

Du spectre d'EL d'une OLED, on déduit les coordonnées chromatiques (x ; y) dans le diagramme de chromaticité des couleurs établi par la CIE en 1931. Ainsi une couleur donnée est totalement définie par x , y et z telle que : $x + y + z = 1$, z correspondant à la teinte de la couleur. On donne en Figure I.17 (b) le diagramme CIE avec le point correspondant au blanc.

Dans le domaine de l'affichage, le capteur principal étant l'œil humain, on considère souvent les grandeurs visuelles qui sont alors propres à l'œil, qui ne répond pas de la même façon en fonction de la couleur de la lumière observée. C'est ce qui est illustré en Figure I.17 (a). L'œil n'est pas suffisamment sensible dans le bleu, alors que dans le rouge ou dans le vert qui est le maximum (550nm) l'œil est plus sensible. Les couleurs peuvent être perçues différemment selon les individus et peuvent être affichées différemment selon les périphériques d'affichage. La *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) a donc défini des standards permettant de définir une couleur indépendamment des périphériques utilisés. A cette fin, la CIE a défini des critères basés sur la perception de la couleur par l'œil humain. En 1931 la CIE a élaboré le système colorimétrique (x ; y ; Y) représentant les couleurs selon leur chromaticité (axes x et y) et leur luminance (axe Y) non représentée ici.



(a)



(b)

Figure I.17: (a) : Spectres de réponses de l'œil pour les 3 longueurs d'onde primaires (bleu B vert V et rouge R). En (b) : diagramme de chromaticité des couleurs CIE 1931 avec le point correspondant au blanc pur ($x=0.33$, $y=0.33$).

En Figure I.17 (b), les couples (x ;y) possibles sont représentés. Les couleurs pures, c'est-à-dire les rayonnements monochromatiques correspondant aux couleurs du spectre visible, sont définies par le contour de cette forme du « fer à cheval » (gamut). La ligne fermant le diagramme (donc fermant les deux extrémités du spectre visible) se nomme la *droite des pourpres*, car elle correspond à la couleur pourpre, composée des deux rayonnements monochromatiques bleu (420 nm) et rouge (680 nm).

Après les coordonnées (x ;y), l'autre caractéristique pour définir une couleur, spécifique au blanc cette fois-ci, est le CRI [38, 40]. Cet indice de rendu des couleurs permet de définir plus précisément la composition en longueurs d'onde de la source lumineuse à partir de 8 illuminants standard dont les spectres de réflectance sont connus. Ainsi le CRI est défini par :

$$CRI = 100 - 4.6 \sum_{i=1}^8 \frac{\Delta E_i}{8} \quad (9)$$

Où ΔE_i représente la différence entre le rendu des couleurs de l'illuminant i et le rendu des couleurs de la source lumineuse à étudier. D'après cette relation on s'aperçoit que le CRI maximum est 100. Cet indice n'a de sens que dans le cas des sources de lumière blanches. En pratique, on peut déterminer le CRI à partir du spectre EL de la source lumineuse⁹, c'est ce que nous ferons par la suite pour évaluer la qualité de la lumière blanche des OLEDs.

On donne au Tableau I.1 ci-dessous quelques caractéristiques des sources de lumière blanches pour la comparaison des différentes approches.

Tableau I.1 : Coordonnées CIE, température de la couleur et CRI de quelques sources de lumière blanche standards.

Source lumineuse	CIE (x ;y)		CCT (K)	CRI
	x	y		
Lampe Sodium haute pression	0.52	0.42	2100	24
Lampe Xénon	0.32	0.32	5920	94
Lumière du jour (illuminant D65)	0.31	0.33	6500	90
Lampe fluorescente (blanc froid)	0.37	0.37	4080	89
Lampe fluorescente (blanc chaud)	0.44	0.40	2940	72
Lampe à incandescence	0.45	0.41	2854	70

⁹ Voir l'Annexe VI pour le calcul et la détermination précise du CRI.

C – Les OLEDs Blanches (WOLEDs)

Les OLEDs blanches (WOLEDs pour White OLEDs) sont des sources de lumière dont l'émission spectrale recouvre entièrement ou partiellement le domaine visible du spectre électromagnétique. Comme les OLEDs habituelles, elles contiennent des couches d'injection, des couches de transport, des matrices ainsi que les émetteurs ou dopants (dans le cas de la technique de dopage, voir Annexe I). Les avantages des OLEDs blanches par rapport aux sources blanches à incandescence sont ceux des OLEDs standard :

- une faible consommation électrique,
- un rendement très important (100% en rendement interne avec des émetteurs phosphorescents),
- une flexibilité au niveau du substrat (plastique, verre, textile), au niveau des couleurs (facilité de mélanges de couleurs)
- un CRI potentiellement proche de 100,
- et enfin un procédé de fabrication à bas coût attendu.

1 - Intérêt et défi de « l'éclairage tout-solide »

Quel est l'intérêt ?

En 2006, en Europe, 48% de l'énergie domestique consommée est d'origine électrique [41]. Une étude menée en 2002 a montré que l'électricité est le poste numéro un dans les foyers pour la consommation d'énergie à usage domestique depuis 45 ans [42]. Utilisée pour l'éclairage et l'électroménager, elle représente 44% de la consommation totale de l'électricité en France depuis 30 ans. Une autre enquête menée par l'ADEME¹⁰ a abouti au constat suivant : « l'éclairage public et la signalisation sont le premier poste consommateur d'électricité des communes (47% de la consommation totale) soit 20% du budget total de l'énergie. »

Parmi les applications potentielles majeures des diodes électroluminescentes organiques, figure en tête le secteur de l'éclairage [7, 43]. L'intérêt applicatif de ces sources de lumière a

¹⁰ Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

suscité beaucoup de recherches académiques menées ces dernières années. La figure suivante donne l'impact de publication sur la thématique des OLEDs blanches entre 1994 et 2007.

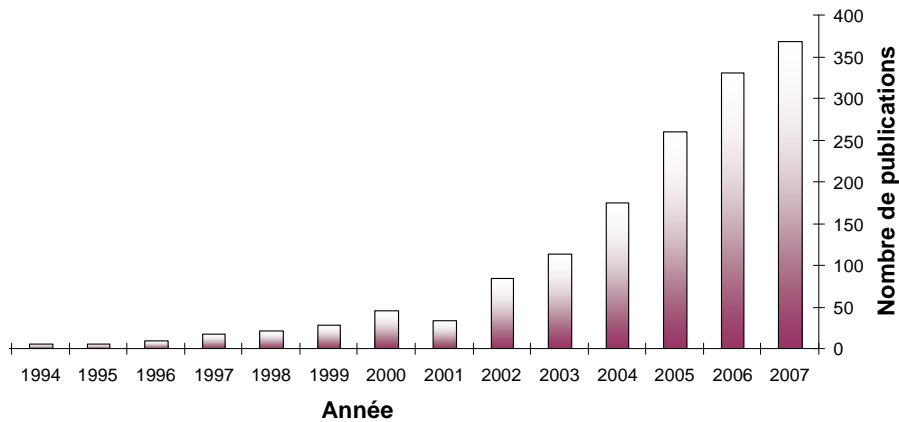


Figure I.18 : Nombre de publications (dans un journal scientifique, conférence ou brevet) depuis 1994 portant sur les OLEDs blanches. (Réf : ISI Web of knowledge).

Et les défis à relever ?

Les défis à relever pour ces futures sources de lumière sont :

- 1) Le CRI
- 2) La stabilité de la couleur
- 3) Grande surface

1) Le CRI

Lorsque deux sources de lumière blanche possèdent les mêmes coordonnées CIE (x ; y), elles sont soit identiques soit métamériques. Si l'éclairage d'un objet par ces sources ne donne pas la même impression de couleur, elles n'auront pas alors le même CRI ; elles sont métamériques. Dans le domaine de l'éclairage, l'objectif est d'atteindre une brillance de 1000 cd/m², un rendement supérieur à 50 lm/W, un CRI supérieur à 80 et une température de couleur comprise entre 2500 K et 6500 K [44]. En pratique, comme un seul dopant moléculaire ne suffit pas à recouvrir le spectre visible, on aura recours à « l'ingénierie des spectres » de plusieurs dopants et aux architectures complexes des WOLEDs (voir plus loin) pour le contrôle de la couleur et du CRI.

2) Stabilité de la couleur

Une stabilité des performances (couleur et rendement) en fonction du courant est aussi exigée. Un rendement stable peut être obtenu sous faible polarisation (en tension et en courant). Cependant le problème qui reste encore à résoudre est la stabilité de la couleur d'émission de la WOLED. En effet, lorsque la densité de courant varie, la zone de recombinaison peut bouger, et on observe alors un déséquilibre dans le spectre. Ce phénomène est d'autant plus accentué que le nombre d'émetteurs utilisés devient important.

D'autre part, la durée de vie d'une WOLED reste encore un défi à relever. A ce jour, seul la couleur bleue pose un réel problème pour atteindre des durées de vie convenables (>10000 h). Une conséquence première est la dérive de la couleur à long terme vers le rouge.

3) Grande surface

La fabrication des sources de lumière sur de grandes surfaces est l'un des avantages des OLEDs comparées aux LEDs inorganiques. En effet, la technique utilisée, qui est l'*OPVD* (Organic Phase Vapor Deposition) pour les OLEDs ou l'*Ink Jet Printing* pour les PLEDs pour déposer les matériaux est compatible avec de grandes surfaces.

Cependant, il est connu que les diodes de grande taille présentent des inhomogénéités à la surface du substrat, un échauffement par effet Joule plus important. L'une des solutions est alors d'utiliser l'assemblage de plusieurs « micro-OLEDs » comme les pixels d'un écran ordinaire.

2 – Comment réaliser des OLEDs Blanches ?

Il existe plusieurs techniques pour obtenir de la couleur blanche à partir des OLEDs multicouches [7, 45-52]. Ces techniques sont distinguées en fonction des types de matériaux utilisés (fluorescents ou phosphorescents), de la disposition de ces matériaux et de la physique mise en jeu dans l'OLED considérée.

a) Système Matrice-Dopant¹¹

La première méthode célèbre utilisée par Tang en 1989 [53] pour développer des diodes EL organiques dopées consiste à utiliser une matrice (molécule « hôte ») et un dopant (molécule « invitée »). Le transfert d'énergie par Förster entre la matrice Alq₃ et le dopant rouge DCM2, dont la structure chimique est donnée en Figure I.19, permet d'obtenir des spectres EL larges.

¹¹ Se reporter à l'Annexe III pour le principe théorique du dopage, et l'Annexe I pour le principe technique.

Une OLED émettant dans le blanc est facilement réalisable par cette technique avec le choix des dopants bleu, vert et rouge.

De multiples publications traitent de la réalisation des OLEDs par la technique du dopage [39, 54, 55]. En pratique, la matrice et le dopant sont évaporés simultanément à des vitesses différentes. De cette différence de vitesse on en déduit alors le taux de dopage de l'émetteur dans la matrice. Pour éviter des phénomènes de quenching, le taux de dopage ne doit pas dépasser quelques unités pour les dopants fluorescents et une dizaine de pourcents pour les dopants phosphorescents.

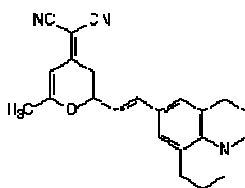


Figure I.19 : Structure chimique de la molécule DCM2.

Un exemple récent utilisant des matériaux fluorescents de base a été reporté par Park *et al.* La structure est la suivante : ITO/CuPc/NPB/DPVBi/DCM2 1% :DPVBi (3nm)/DCM2 2% :Alq₃ (3nm)/Alq₃/LiF/Al. Les émetteurs sont le DPVBi, le DCM2 et l'Alq₃ pour le bleu, le rouge et le vert respectivement. Des simulations numériques sur le transport et les recombinaisons des charges ont été utilisées pour optimiser la structure. Un rendement quantique externe de 1.94%, avec des coordonnées CIE d'une OLED blanche (x=0.33, y=0.34) et une luminance de 2575 cd/m² à 10 V ont été obtenus.

b) Alternative : Système non dopé

La technique par fine couche pour réaliser les OLEDs blanches est une alternative au dopage. Celle-ci consiste à insérer dans une matrice une fine couche émettrice de l'ordre de la monocouche moléculaire. Malgré les performances inférieures à celles obtenues par le dopage, cette méthode permet de s'affranchir de la difficulté du contrôle du taux de dopage. Comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, une fine couche de matériau organique peut également contribuer à la détection des mécanismes physiques internes (comme la recombinaison directe des charges, la diffusion des excitons...) mis en jeu dans une OLED [56].

i) Système " RVB "

Pour réaliser une OLED blanche à partir de fines couches, la première idée est d'utiliser 3 couleurs de base Rouge, Vert et Bleu. Un exemple récent réalisé par Zhu *et al* en non dopé [57] avec trois molécules fluorescentes : DPVBi pour le bleu, l'Alq₃ pour le vert et le DCJTB (voir Figure I.20) pour le rouge. Les coordonnées chromatiques CIE de la WOLED (0.33; 0.34) et le CRI atteignant 90 sont celles d'un blanc presque pur. La luminance correspondante vaut 19000 cd/m² à 12 V et le rendement en courant 4.12 cd/A à 6 V décroît fortement avec la tension. Cependant la variation observée de la couleur émise avec la tension d'une part et le rendement quantique qui est limité dans le cas des fluorescents d'autre part, sont les limites de cette technique.

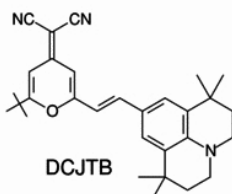


Figure I.20 : Structure chimique de la molécule DCJTB.

ii) Technique des couleurs complémentaires

La technique des couleurs complémentaires pour aboutir à des OLEDs blanches dopées a été utilisée à maintes reprises [58, 59].

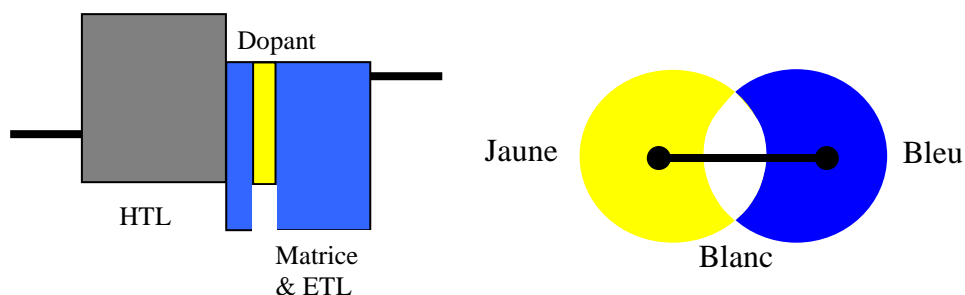


Figure I.21 : Structure simplifiée d'une OLED à gauche, et technique de 2 couleurs complémentaires pour OLEDs blanches à droite.

Dans l'exemple présenté dans la figure ci-dessus, le jaune correspond au Rubrène, émetteur jaune très efficace (référence pour les émetteurs jaunes) et le bleu au DPVBi, également considéré comme émetteur bleu très efficace. En contrôlant le taux de dopage du dopant jaune

dans la matrice DPVBi, il est possible d'obtenir une OLED émettant un spectre composé de jaune et du bleu donnant ainsi une sensation de blanc [60]. En fine couche, sans dopage, cette technique des couleurs complémentaires donne aussi de bons résultats [47, 50, 59].

c) OLEDs empilées « stacked WOLED »

Une autre méthode simple pour aboutir à du blanc consiste à empiler 3 OLEDs émettant dans les trois couleurs primaires Bleu, Vert et Rouge par exemple [46, 61]. On distingue deux cas illustrés en figure ci-dessous selon l'orientation d'empilement des 3 OLEDs : empilement horizontal (a) ou empilement vertical (b).

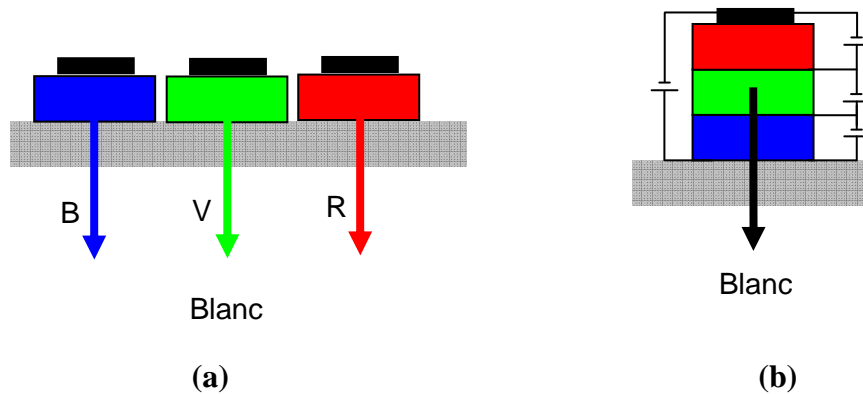


Figure I.22 : OLEDs blanches en mode empilées : (a) horizontal et (b) vertical.

Kanno *et al.* [46] a abouti en 2006 aux performances suivantes pour le cas (b) : $\eta_{ext,tot} = 57 \pm 6$ % et $\eta_{p,tot} = 22 \pm 2$ lm/W, pour le rendement quantique externe total et le rendement en puissance respectivement pour une luminance de 1000 cd/m^2 , et les coordonnées CIE ($x=0.38$, $y=0.44$). Le rendement quantique externe obtenu égale bien 3 fois celui d'une OLED seule. Le CRI satisfaisant obtenu pour ce type d'OLED est 82. Cependant ce type d'OLED impose une épaisseur totale des couches non négligeable. Ceci implique des tensions de travail élevées.

d) Excitation de luminophores Rouge et Vert

Une autre technique pour réaliser du blanc pour l'éclairage consiste à utiliser la méthode traditionnelle utilisée pour les LEDs [62, 63]. Dans cette technique, deux OLEDs d'émission bleue permettent d'exciter des luminophores rouge et vert situés en dehors de l'OLED

proprement dite (voir Figure I.23) qui émettent alors à leur tour une lumière rouge et verte respectivement. Une troisième OLED bleue sans luminophore donne une lumière bleue complétant les trois couleurs primaires formant le blanc à l'œil.

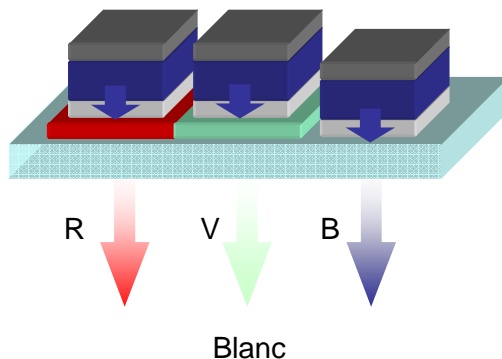


Figure I.23 : OLED blanche par conversion de chromophore rouge et vert par un fluorescent bleu.

Le luminophore excité peut être fluorescent ou phosphorescent, même si le deuxième cas reste le plus adapté pour l'obtention de bons rendements par l'émission des triplets sans considérer le phosphorescent bleu (car difficile à synthétiser). Le contrôle de la couleur s'opère donc par le choix des luminophores d'une part, et de l'intensité d'émission pour chaque pixel commandé en courant.

Dans leurs travaux utilisant cette méthode pour faire du blanc de bonne qualité appropriée à l'éclairage, Duggal *et al.* (General Electric GRC) a atteint un rendement électrique-optique de 1,3 % seulement avec un luminophore pour une luminance convenable de 1080 cd/m².

e) Emission d'exciplexes

Très récemment, Castellani *et al* s'est intéressé aux barrières d'énergie induites par les interfaces dans les matériaux organiques [64, 65]. Dans le cas des OLEDs, un exciplexe (voir définition dans ce qui suit) se forme suite à une forte barrière entre le niveau HOMO du HTL et le niveau HOMO du ETL et une différence importante également entre les niveaux LUMOs. La configuration d'une telle barrière est mise en évidence dans la Figure I.24. Dans sa thèse, Castellani a montré que le rendement quantique externe donné par une OLED basique dépend de cette barrière. Cependant les problèmes de transport n'ont pas été étudiés [66].

On distingue plusieurs types d'émissions selon la localisation dans les molécules des états excités (charges négatives et positives). Si les deux charges se situent dans une même molécule comme représenté en (a) de la Figure I.24, l'ensemble est alors désigné par exciton ; c'est le cas le plus fréquent. Les deux charges peuvent provenir de deux molécules différentes ou de deux matériaux différents. Dans ce dernier cas, on parle d'un état excité complexe, ou d'un exciplexe représenté en (b). On trouve aussi parfois ce type de paire excitée sous la désignation d'exciton à transfert de charge ("charge transfer exciton").

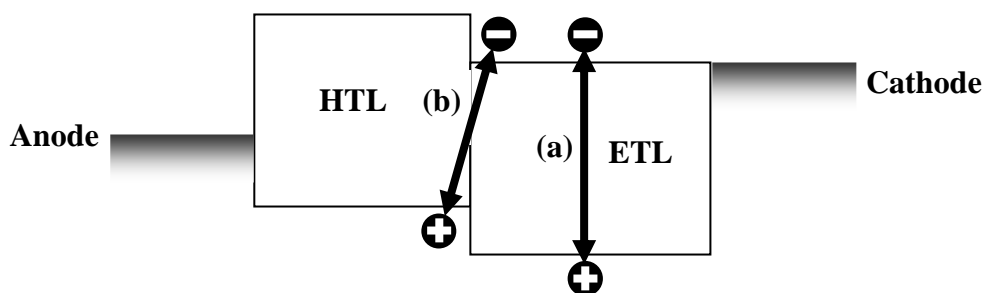


Figure I.24 : Représentation de deux types de couples d'états excités. En (a) : un exciton, et en (b) : un exciplexe.

Plusieurs travaux scientifiques utilisent la formation d'exciplexes pour faire varier la couleur des OLEDs. On peut citer à titre d'exemple une OLED verte performante à base du m-MTDATA et du BPhen comme transporteur de trous et de bloqueur de trous respectivement [67]. Dans cette OLED, aussi bien en PL qu'en EL, seuls les exciplexes ont été observés donnant les caractéristiques : $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$, 7.6 cd/A , à 2.4 mA/cm^2 , et une luminance très forte de 6640 cd/m^2 à 8.7 V . L'utilisation des exciplexes permet l'obtention des spectres larges, ce qui est favorable pour la réalisation des OLEDs blanches.

Ainsi pour la réalisation d'une OLED blanche à partir des exciplexes et des excimères, il suffit d'avoir quelques barrières (2 peuvent suffire), ce qui est bien le cas dans les structures multicouches. Ainsi on crée de nouvelles longueurs d'ondes (qui ne sont plus propres à un seul matériau) qui se traduisent par un décalage du spectre EL vers le rouge. La structure NPB (60nm)/ BF(mdppy) (20nm) / Alq₃ (20nm)/ Ag (40nm), où le BF(mdppy) est un émetteur bleu et l'interface NPB/BF(mdppy) le siège d'exciplexes a été utilisée par Feng *et al* et Liu *et al* [68, 69] pour réaliser une OLED blanche présentant un spectre étendu et une luminance

maximale de 2000 cd/m² avec les coordonnées chromatiques proches du blanc parfait (0.29, 0.33).

Un CRI de 90 utilisant cette technique a été atteint par le groupe de Kalinowski très récemment avec cette technique [70] avec un phosphorescent organo-platinique, le PtL₂Cl.

f) Structure à microcavité

Comme nous l'avons déjà vu, le phénomène de microcavité peut être utilisé pour sélectionner des modes et des longueurs d'onde de résonance pour aboutir à des spectres généralement très étroits (voir Figure I.26). Pour accentuer davantage l'effet microcavité, on augmente la réflectivité au niveau de l'ITO/verre en insérant un miroir diélectrique. On se retrouve alors dans la configuration d'une cavité de type Fabry-Pérot sélective en longueur d'onde.

Pour ce faire, un miroir diélectrique constitué d'une alternance de couches de SiO₂/TiO₂ (oxyde de silicium / oxyde de titane) de différentes réflectivités, permet de filtrer la longueur d'onde désirée.

On donne en Figure I.26 les structures des OLEDs ainsi que les spectres EL en microcavité tirés de la référence [71], en utilisant un tel miroir. Dans ces travaux Tokito *et al* a obtenu, après optimisation des épaisseurs des couches du miroir diélectrique conduisant à la résonance¹², trois diodes de couleur pure : le DPVBi pour le bleu, la quinacridone (QA) pour le vert et enfin le DCM2 pour le rouge.

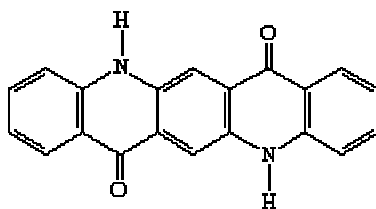


Figure I.25 : Structure chimique de la molécule QA.

¹² Se reporter à l'Annexe V pour les calculs détaillés dans une microcavité.

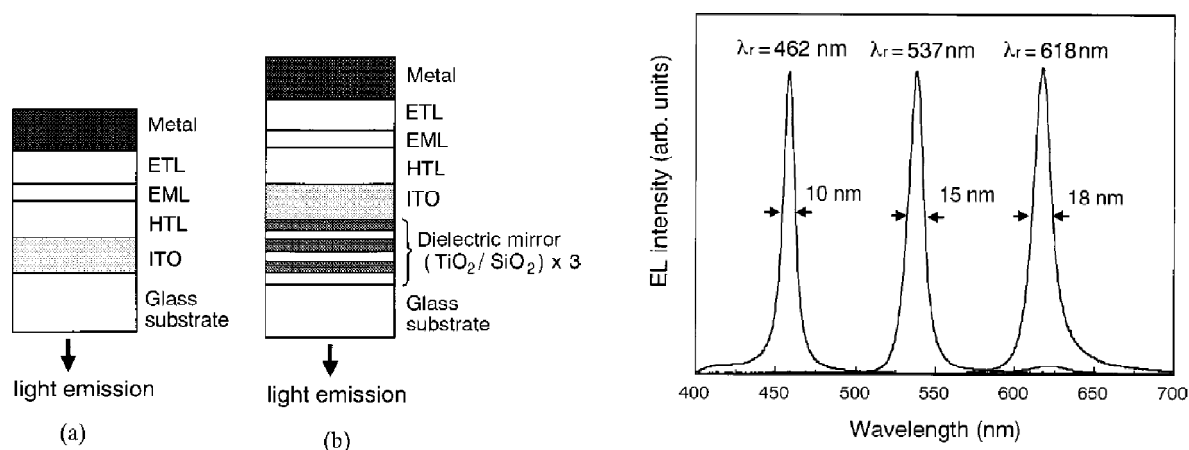


Figure I.26 : Structure d'une OLED standard (a) et à microcavité (b) à gauche et spectres EL de trois diodes de couleurs RGB à droite. Ces figures sont issues de la Réf [71].

L'obtention d'une OLED blanche avec une structure à microcavité, consiste à placer côte à côte trois diodes émettant dans le bleu, le vert et le rouge en configuration stacking horizontal (voir Figure I.22 (a)), mais le CRI de ce type de WOLED est médiocre du fait de la forme très étroite des spectres.

g) Dopage par 2 ou 3 phosphorescents

Plusieurs techniques ont été proposées pour l'étude des OLEDs blanches à base de phosphorescents pour l'émission des triplets jusque là considérés comme non radiatifs dans les molécules fluorescentes.

Quelques références bibliographiques reportent la possibilité de réaliser des WOLEDs avec un seul matériau phosphorescent FPt (platinum(II) 2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato- N,C^2' - β -diketonates) en dopage dans une matrice de N,N' -dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) dont on donne la structure chimique en Figure I.27 [72]. Le dopant est un émetteur à large bande bleu-orange (bleu émission par le monomère et orange émission par les agrégats). Le but étant d'accéder à une technologie à bas coût en réduisant le nombre de matériaux à évaporer d'une part, et d'éviter la variation de la couleur de l'OLED lors de son vieillissement. Cependant cette technique présente comme inconvénient, en plus du rendement modeste $\eta_{\text{ext}} = 4.3 \%$, un CRI trop faible (67 ici) en vue d'application pour l'éclairage.

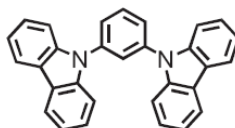


Figure I.27 : Structure chimique de la molécule mCP.

Dans le but d'améliorer ce CRI, on peut tout simplement ajouter d'autres phosphorescents dans une matrice. C'est ce qu'a fait Sun *et al* en 2006 [73], en dopant une matrice CBP par 2 phosphorescents : un rouge et un vert. Comme l'obtention d'un phosphorescent bleu performant (en terme de photoluminescence et électroluminescence) n'est pas chose facile, il introduit un fluorescent bleu efficace BCzVBi dopé dans le CBP de part et d'autre des 2 phosphorescents séparé d'une fine couche de CBP. Ainsi il obtient un « filtre » à singulets. Le CRI est ainsi augmenté de plus de 25% et vaut 85 avec cette nouvelle technique. Les phénomènes physiques sur les différents échanges d'énergie se produisant entre les états singulets et triplets sont présentés en Figure I.29 (a). L'émission bleue provient du transfert par Förster de la matrice CBP au fluorescent BCzVBi. La longue diffusion des triplets du CBP permet aux états excités triplets du CBP de transférer leur énergie aux triplets des phosphorescents vert et rouge qui peuvent alors donner naissance à de la lumière suite à la désactivation radiative de leur énergie.

L'utilisation d'une matrice dopée par 3 phosphorescents n'est pas chose aisée en raison des interactions chimiques et/ou physiques entre les dopants ou entre les dopants et la matrice. D'abord D'Andrade *et al* a choisi trois phosphorescents FIr(pic), Ir(bt)₂ (acac) et Ir(btp)₂ (acac) pour le bleu, jaune et rouge respectivement [74]. Cheng *et al* a ensuite considéré les trois couleurs primaires FIr(pic), Ir(ppy)₃ et Ir(ppq)₂ (acac) pour le bleu, vert et rouge respectivement [75]. Ils ont obtenu des rendements lumineux de 6.4 et 10 lm/W respectivement. Les différents mécanismes de transfert d'énergie entre ces différentes molécules sont présentés en Figure I.29 (b).

Nous venons d'exposer dans ce qui précède les différentes méthodes pour la réalisation des OLED blanches. Quelle que soit la méthode utilisée, on arrive néanmoins à aboutir à des WOLEDs de performances acceptables (voir Tableau I.2). Néanmoins quelques difficultés restent à résoudre.

Tableau I.2 : Etat de l’art des performances des WOLEDs par différentes techniques.

Technique	η_{ext} (%) [a]	η_p (lm/W) [b]	CIE (x, y)	L (cd/m ²) [c]	CRI	Réf
Stacked WOLED	23 [*] , 57 ^{**}	14 [*] , 22 ^{**}	(0.38,0.44)	1 000	82	[46]
	-	10.7 cd/A	(0.35,0.32)	10 200 (40V)	-	[76]
Microcavité	-	12.8 cd/A	(0.32,0.40)	300	-	[77]
	-	11.1 cd/A	(0.32,0.34)	16 435	-	[78]
Couleurs complémentaires	3.4	8.7 cd/A	(0.31,0.34)	5000	-	[79]
Fine couche	1.9	1.2	(0.33,0.32)	1 795 (12V)	70	[47]
Conversion	-	-	(0.31,0.34)	696 (5.4V)	-	[80]
Exciplexe	-	0.58	(0.29,0.33)	2 000 (22V)	-	[69]
Monomère/excimère	15.5	12.6 cd/A	(0.41,0.41)	7 000	-	[81]
Exciplexe/excimère	6.5	9	(0.46,0.45)	500	90	[70]
1 phosphorescent	4.3	8	(0.36,0.44)	500	67	[72]
2 phospho + 1 fluo	11	22, 38 ^T	(0.38,0.40)	83 000 (1A.cm ⁻²)	85	[82]
	-	10	(0.40,0.43)	48 000 (17V)	82	[75]
3 phosphorescents	12	26, 42	(0.43,0.45)	1 000 (5V)	80	[45, 47]
	5.2	6.4	(0.37,0.40)	31 000 (14V)	83	[74]
	-	10	(0.40,0.43)	48 000 (17V)	82	[75]
3 phosphorescents séparés	15.3, 26 ^T	38, 64 ^T	(0.35,0.38)		79	[73]
3 phosphorescents (avec couplage)	29 ^T	31	(0.37,0.36)	850	-	[83]
3 phosphorescents séparés + dopage ETL	28 ^T	34, 54 ^T	(0.38,0.39)	1 000	81	[73]
WOLED dopée p + polymère (ITO)	-	12.2	(0.42,0.39)-	1 000	-	[84]
Top WOLED	-	1.4	(0.32,0.34)	14 500 (12.8V)	-	[85]

[a] : rendement quantique externe. [b] : rendement en puissance lumineuse. [c] : Luminance atteinte.

* : deux WOLEDs à base de deux phosphorescents (rouge et vert) à base d'Ir(III) + un bleu fluorescent superposées. ** : trois WOLEDs superposées. ^T : mesure du rendement (quantique ou en puissance) total.

3 - Problématiques

Pour aboutir à de meilleures performances des OLEDs, la gestion du taux de dopage reste encore un des problèmes posés. En effet lorsqu'on augmente le taux de dopage à quelques pourcents afin d'augmenter la contribution du dopant dans le spectre, le phénomène de quenching [56] fait obstacle à l'obtention des rendements quantiques attendus qui, théoriquement, devraient approcher les 100 % en faisant appel aux phosphorescents.

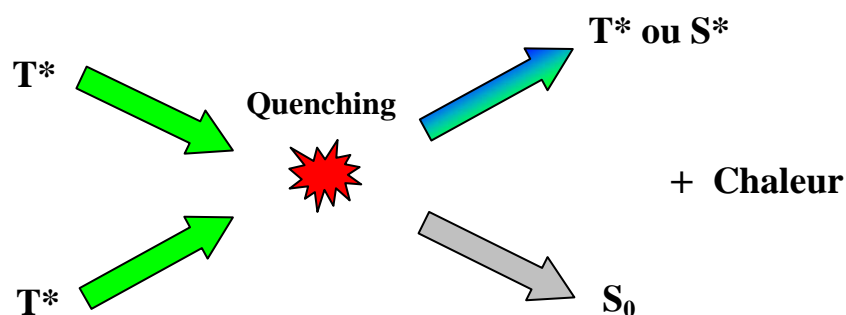


Figure I.28 : Schéma de principe de quenching T-T.

Dans le cas des phosphorescents, il s'agit des annihilations T-T (Figure I.28) ; deux états excités triplets (T^*) conduisent à un seul état excité triplet ou singulet (T^* ou S^* respectivement) et un état fondamental (S_0) sans émission. Au-delà d'un certain seuil de concentration la densité des états triplets sature. Ainsi au moins la moitié des excitons triplets est perdue.

L'autre problématique est la gestion des zones de recombinaison pour les WOLEDs. Placer judicieusement les dopants dans la matrice afin d'optimiser la diffusion et les transferts d'énergie (Figure I.29 (a) et (b)), ou encore bien choisir les bloqueurs des charges pour former un maximum d'excitons dans la ZR sont des étapes incontournables pour l'obtention d'une OLED blanche performante.

Comme les phosphorescents bleus sont moins performants que les phosphorescents verts ou rouges, il se pose alors un réel problème pour la réalisation d'une WOLED performante et

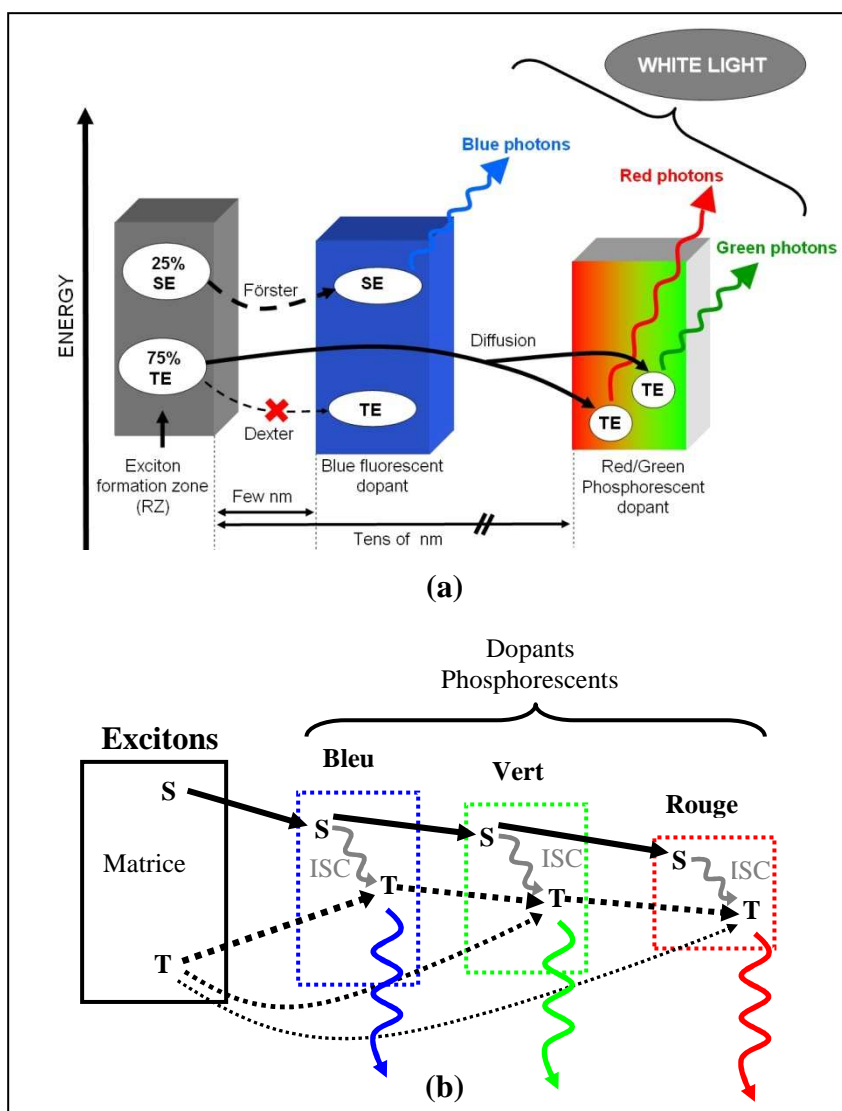


Figure I.29 : Mécanismes de transfert d'énergie mis en jeu entre les molécules d'une matrice et des dopants fluorescents-phosphorescents (a) Sun *et al.* [82] et des phosphorescents (b).

stable. Pour un transfert d'énergie possible et efficace entre la matrice et le dopant phosphorescent bleu, le recouvrement du spectre d'absorption du phosphorescent et du spectre de photoluminescence de la matrice est nécessaire. Il faut alors utiliser des matrices à grand gap émettant dans le bleu profond voire dans le proche UV correspondant à l'absorption du phosphorescent bleu. Des études portant sur l'ingénierie des matériaux est nécessaire pour l'amélioration des performances des WOLEDs. Ainsi en 2004 par exemple, Brunner *et al* a montré la possibilité de contrôler les niveaux énergétiques HOMO d'une matrice à base de carbazole dédiée aux phosphorescents [86].

En plus de l'amélioration des matériaux utilisés pour la fabrication des OLEDs blanches, la durée de vie du composant est un critère primordial en vue d'une application pour l'éclairage par exemple.

Il existe de nombreuses causes qui contribuent au vieillissement des dispositifs. Une mauvaise qualité de l'anode ITO, les conditions d'évaporations des matériaux organiques, la cristallisation des molécules, l'instabilité thermique ou encore l'oxydation de la cathode. A chaque étape de fabrication de l'OLED, chacun des paramètres doit être optimisé.

Une fois ces dernières optimisations effectuées, l'humidité (H_2O) et l'oxygène (O_2) sont les principales sources qui diminuent la durée de vie de l'OLED.

Les techniques utilisées pour atteindre des durées de vie satisfaisantes (quelques milliers d'heures) sont nombreuses. Parmi elles, l'encapsulation de la diode une fois réalisée en la recouvrant du côté de la cathode est la plus courante [87-89].

Une autre variante consiste à évaporer la cathode par assistance ionique [90]. L'assistance de la couche métallique permet une meilleure résistance de contact (valeur plus faible) entre la cathode et la couche organique. Ainsi l'injection des charges dans la cathode est améliorée. De plus l'assistance ionique de la cathode limite la perméabilité à l'humidité et à l'oxydation.

CONCLUSION

Nous venons de présenter les principes de fonctionnement des OLEDs. Après avoir évoqué les différents mécanismes physiques intervenant dans une OLED monocouche, nous avons présenté les limites d'une telle diode.

Nous avons ensuite exposé les solutions permettant d'améliorer les performances d'une OLED par la réalisation de structures multicouches. De telles structures permettent d'agir sur le rendement total qui est composé du rendement de recombinaison, du rendement de photoluminescence, du rapport singulet/triplet et du rendement de couplage. Le rendement total peut être amélioré en optimisant l'injection et le transport des charges grâce à des couches d'injection de trous et à des couches d'injection des électrons, et en faisant appel à des matériaux de transport spécifiques permettant d'assurer une plus grande mobilité des porteurs. Le rendement de recombinaison peut aussi être amélioré en insérant dans la structure des barrières d'énergie (pour les électrons et les trous) formées par les interfaces ETL/HTL. Nous avons montré également que l'utilisation de nouveaux matériaux performants en photoluminescence est une solution pour augmenter le rendement total. Les phosphorescents permettent quant à eux d'améliorer jusqu'à un facteur 4 le nombre d'excitons susceptibles d'émettre de la lumière. Enfin nous avons présenté différents concepts permettant d'optimiser le rendement de couplage correspondant au pourcentage de la lumière extraite.

Enfin la particularité des OLEDs blanches, dédiées entre autre à l'éclairage tout-solide, a été plus particulièrement exposée. Nous avons montré les différentes façons de réaliser des OLEDs blanches et les principaux problèmes qui restent à résoudre notamment au niveau du quenching, des matériaux et de la durée de vie du dispositif.

Dans le chapitre qui suit, nous allons nous intéresser aux OLEDs blanches et en particulier au contrôle de la couleur d'émission de ces OLEDs. Pour cela, nous utiliserons une fine couche d'un émetteur jaune incorporé dans une matrice émettrice bleue. L'étude portera notamment sur la variation de l'épaisseur de cette fine couche et de sa position dans la matrice.

CHAPITRE II

CONTROLE DE LA COULEUR D'UNE OLED BLANCHE NON DOPEE, PAR INSERTION D'UNE FINE COUCHE EMETTRICE

Chapitre II : Contrôle de la couleur d'une OLED Blanche non dopée, par insertion d'une fine couche émettrice

L'équipe Lumen (en collaboration avec le LBPS – Laboratoire de Biomatériaux et Polymères de Spécialité) a réalisé, dans le cadre de sa collaboration avec le Laboratoire des Composants Hybrides du CEA-Saclay, des OLEDs bleues à base de NPB¹³ et de DPVBi [79]. Partant de cette structure de base, dans des travaux antérieurs à cette thèse, des OLEDs bleues fluorescentes à base de NPB, de DPVBi et de carbazoles substitués [91] ont été réalisées et des performances remarquables ont été atteintes (pour une OLED à base de 50 nm de NPB et de 60 nm de DPVBi dopé avec 2 % de composé carbazolique, qui présente une émission centrée autour de 460 nm de coordonnées chromatiques CIE ($x=0.16$; $y=0.20$), les performances suivantes ont été relevées: une tension de seuil proche de 4 V, une luminance supérieure à 2000 cd/m² à 60 mA/cm² (13.4 V) pour un rendement quantique externe de 3 % environ).

Dans la structure utilisée, la zone de recombinaison se trouve à l'interface NPB/DPVBi. Nous nous sommes appuyés sur cette structure performante pour développer des OLEDs blanches. Avec la méthode des couleurs complémentaires décrite dans le chapitre I, ces OLEDs blanches présentent comme émetteurs principaux le NPB ou/et le DPVBi pour le bleu et le Rubrène ou un nouvel émetteur carbazolique pour le jaune.

Parmi les techniques de fabrication des OLEDs, on distingue les deux méthodes suivantes :

- La méthode par dopage qui utilise le dopant dispersé dans la matrice hôte (déjà vue au chapitre précédent) ;
- La méthode par « non dopage », qui utilise une fine couche d'émetteur inséré dans la matrice d'accueil. Cette méthode est répertoriée dans la littérature sous l'appellation « delta-doping » [92].

La première méthode donne de bonnes performances pour les composants réalisés puisque celle-ci permet d'ajuster la quantité (en masse) du dopant dans la matrice. On s'affranchit alors du phénomène de « quenching » lorsque le taux de dopage est de l'ordre du pourcent. Cependant cette technique de fabrication n'est pas aisée. En effet, un simple calcul de base

¹³ Se reporter à l'Annexe II pour plus d'informations sur les matériaux utilisés.

supposant que la vitesse d'évaporation de la matrice est de l'ordre de 0.2 nm/s (ce qui est raisonnable) d'une part, et que le taux de dopage à atteindre est fixé à 1 % d'autre part, donne une vitesse d'évaporation du dopant valant 1 % de la vitesse d'évaporation de la matrice, soit 0.002 nm/s seulement. Ceci a des conséquences : l'obtention d'une vitesse si faible est délicate expérimentalement à cause des limites des appareils de mesure utilisés (la balance à quartz principalement). Ainsi, la quantité réelle de dopant incorporé est-elle mal connue.

Nous avons utilisé la deuxième technique pour s'affranchir de cette difficulté. En évaporant simplement une fine couche de l'émetteur jaune, comme représenté dans la Figure II.1 ci-dessous, de l'ordre du nanomètre (donc comparable à une monocouche atomique), on évite le problème de quenching. Nous obtenons alors, pour des performances certes moins bonnes, un meilleur contrôle de la couleur car il est technologiquement plus simple de contrôler une épaisseur de 1nm qu'une vitesse de 0.002nm/s.

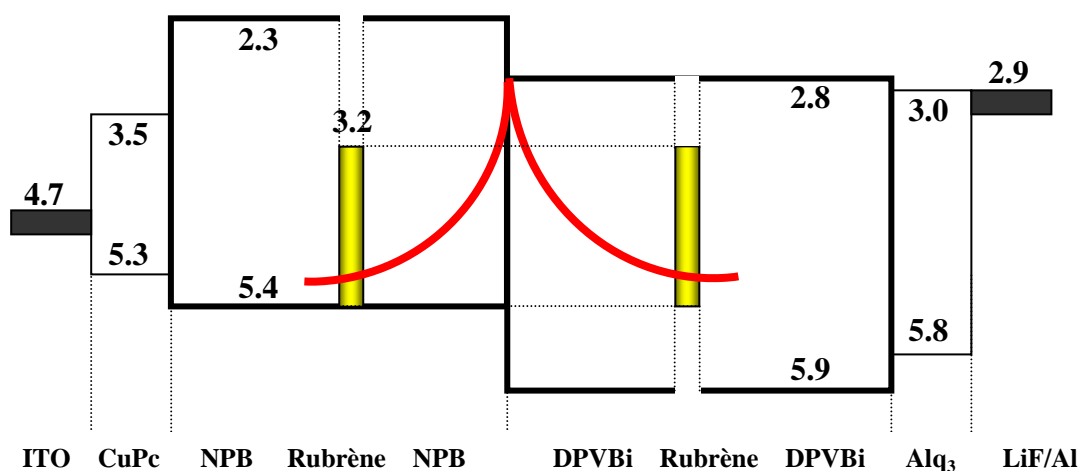


Figure II.1 : Structure schématique de l'OLED envisagée. Le Rubrène est inséré soit dans le NPB soit dans le DPVBi.

Nous allons, dans ce qui suit, nous intéresser à l'optimisation de l'épaisseur de la couche émettrice et au contrôle de la couleur de la lumière émise par l'OLED, grâce au déplacement de la fine couche émettrice de part et d'autre de la zone de recombinaison. Nous présenterons les résultats obtenus dans le cas du Rubrène avant de nous intéresser au nouveau matériau carbazolique synthétisé par nos collaborateurs chimistes. Nous finirons enfin par énoncer les perspectives envisageables dans ce domaine.

A– Présentation et description expérimentale

1- Introduction

Nous avons réalisé les OLEDs en plusieurs étapes¹⁴ :

- **préparation des substrats :**

Les OLEDs sont réalisées sur des substrats de verre recouverts de 100 ou 150 nm d'ITO (suivant les fournisseurs). Ces substrats sont fournis par *Asahi* et *PGO*. Les substrats fournis par *Asahi* sont recouverts de résine, ce qui permet d'éviter d'avoir à passer par une étape de gravure humide, alors que dans le cas des substrats fournis par *PGO*, une gravure à l'eau régale est nécessaire pour isoler l'électrode Cr-Au des organiques. On pourra se reporter à l'Annexe I pour plus de détails sur la gravure.

- **évaporation des contacts Cr/Au :**

L'évaporation des contacts en or, précédé d'une couche tampon de chrome Cr (Cr : 10 nm et Au : 100 nm), se fait dans un bâti réservé à cet effet, muni de deux creusets métalliques commandés manuellement. Le vide dans ce bâti est de l'ordre de 10^{-6} mbar.

Avant leur chargement dans le grand bâti d'évaporation, les échantillons sont exposés à l'UV-ozone pendant 30 minutes afin d'améliorer la qualité de surface de l'ITO.

- **évaporation des matériaux organiques + cathode :**

Pour les matériaux organiques constituant l'OLED, on utilise un grand bâti d'évaporation de marque « MECA 2000 ». Il est constitué de 6 creusets pour les organiques et de deux creusets pour les métaux. Le protocole pour réaliser une OLED est semi-automatique : la température du matériau à évaporer, l'épaisseur désirée, ainsi que le numéro du creuset sont entrés dans la partie commande. La commande d'un cache permet de lancer le début et l'arrêt de l'évaporation sur les échantillons placés à 30 cm au-dessus des creusets. La cathode en

¹⁴ Se reporter à l'Annexe I pour plus d'explications sur les procédures expérimentales.

aluminium est évaporée sans rompre le vide et définit la partie active de l'OLED sous forme de semi-haltère avec une surface de 0.33cm^2 (partie brillante dans la photo de la Figure II.3).

Le bâti d'évaporation est logé dans une boîte à gants remplie d'azote afin d'éviter la contamination par l'environnement extérieur lors de l'ouverture du bâti. Seule l'enceinte du bâti d'évaporation est mise sous vide à 10^{-7} mbar.

Les matériaux organiques sont chargés dans les creusets du bâti d'évaporation (voir bas de la Figure II.2) au moins trois heures avant chaque série d'évaporations.

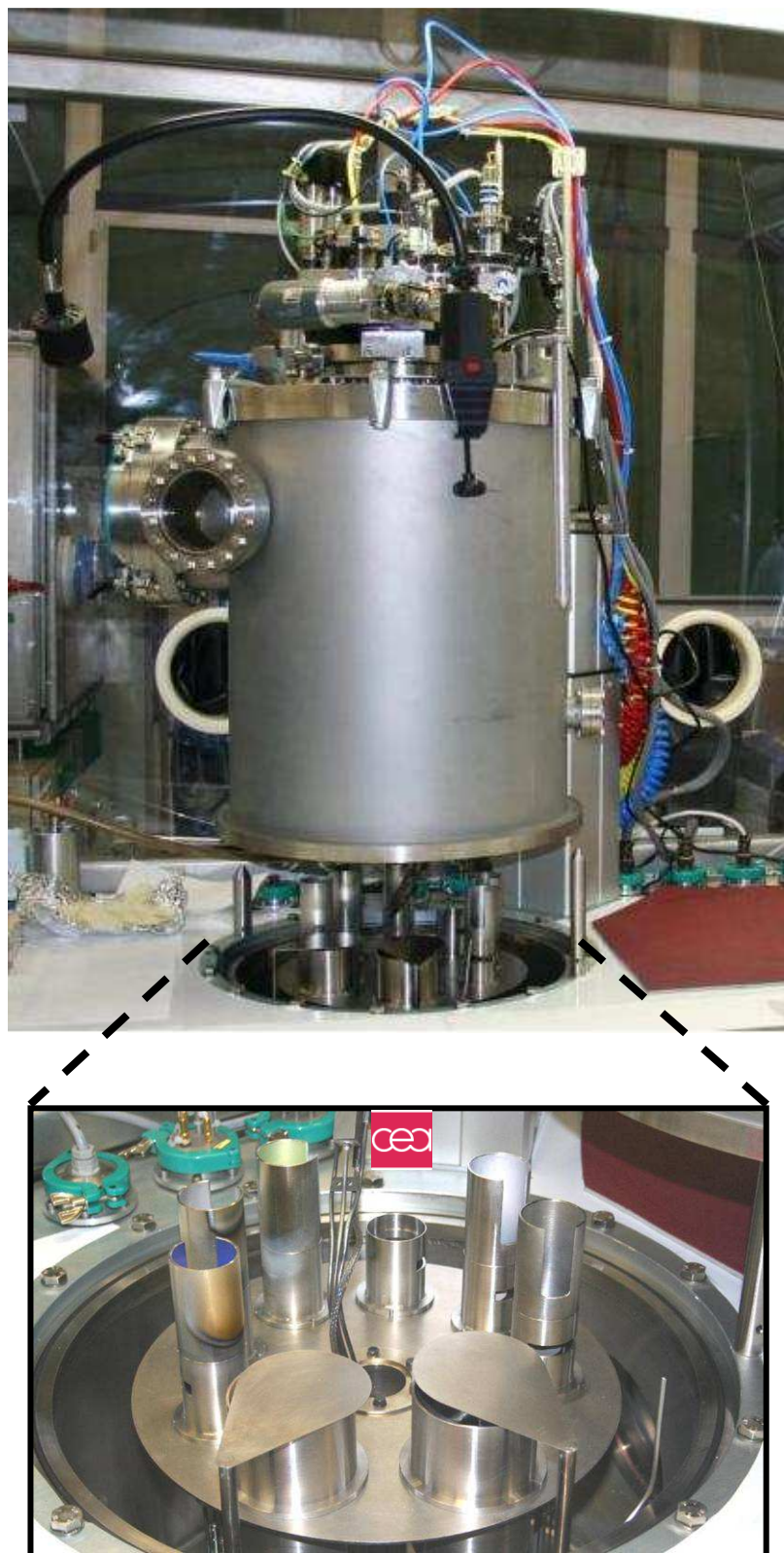


Figure II.2 : Cloche du bâti d'évaporation en haut, et intérieur du bâti avec 6 creusets organiques et 2 creusets métalliques en bas.

La caractérisation de l'OLED réalisée se fait en deux étapes successives :

- **caractérisation électrique I-V-L (Courant-Tension-Luminance) :**

En faisant varier la tension automatiquement par pas de 0.2 V, on relève le courant caractéristique d'une diode et la puissance optique (et donc la luminance) délivrée par une photodiode pré-calibrée en longueur d'onde.

- **caractérisation optique et spectrale au SpectraScan :**

La diode est cette fois-ci polarisée manuellement en courant (entre 1 et 20 mA typiquement) pour relever le spectre en électroluminescence émis par l'OLED. On a ainsi accès aux données comme les coordonnées chromatiques CIE (x, y), la température de couleur, ou encore le rendement quantique externe.



Figure II.3 : SpectraScan à gauche et l'OLED allumée à droite.

2 – Structure générale de l'OLED Blanche

La structure générale de l'OLED est donnée en Figure II.4.

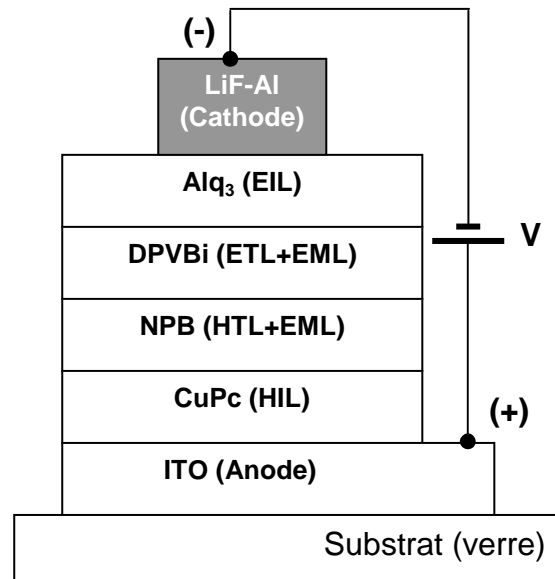
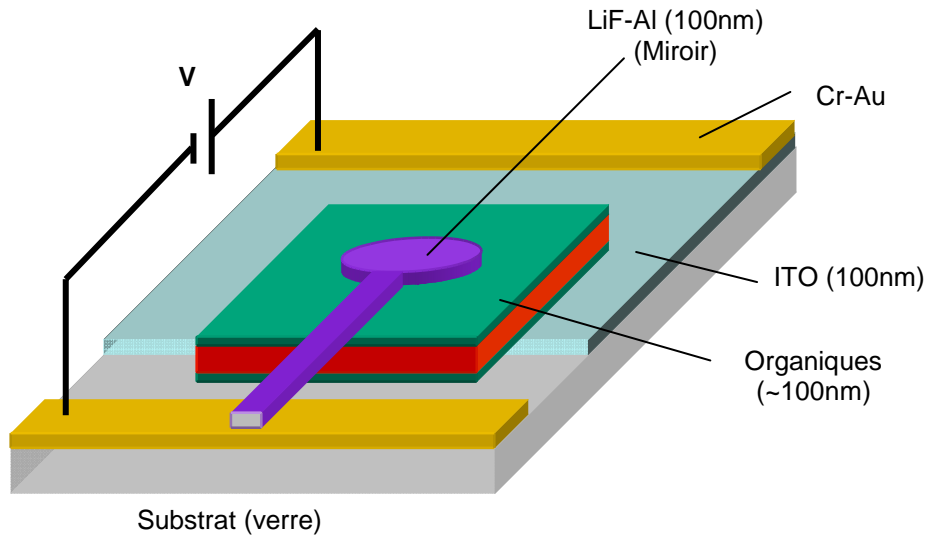


Figure II.4 : Schémas de la structure générale de l'OLED utilisée dans cette partie.
(HIL=Hole Injecting Layer ; HTL=Hole Transporting Layer ; EIL=Electron Injecting Layer ; EML= Emissive Layer)

a) Choix des matériaux

Le substrat de l'OLED est constitué de verre recouvert par l'anode en ITO (oxyde d'étain et d'indium). Pour améliorer l'injection des charges, on utilise du CuPc¹⁵ (phthalocyanine de cuivre) du côté de l'ITO pour les trous [93], et l'Alq₃ (tris hydroxyquinolate d'aluminium) du côté de la cathode, formée de LiF-Al (fluorure de lithium - aluminium), pour les électrons [94].

On utilise le NPB (naphtyl phenylamino biphenyl) pour le transport des trous. De la même façon, on utilise le DPVBi (bis(diphenylvinyl) biphenyl) pour le transport des électrons. Ces deux derniers composés sont aussi des émetteurs bleus : les spectres de photoluminescence (PL) du NPB et du DPVBi sont donnés en Figure II.5.

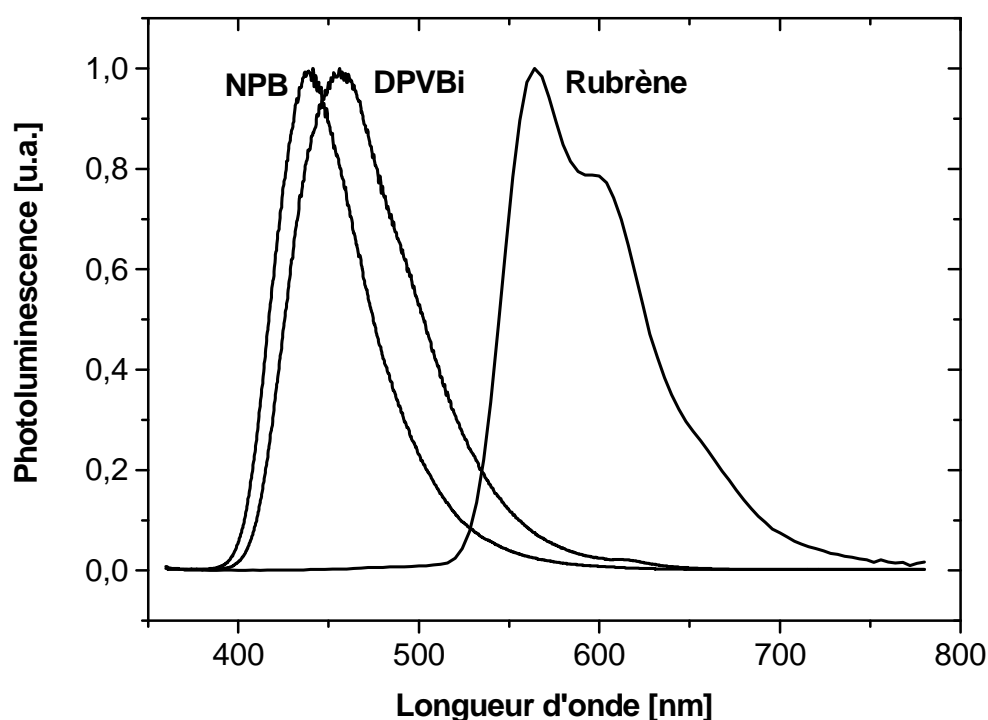


Figure II.5 : Spectres de photoluminescence du NPB, du DPVBi et du Rubrène.

Pour démontrer la faisabilité d'une OLED blanche, nous avons utilisé la technique des couleurs complémentaires. Pour obtenir du blanc à partir du bleu, nous avons donc choisi d'ajouter du jaune, qui correspond à un mélange de vert et de rouge dans la synthèse additive des couleurs. Parmi les émetteurs jaunes fluorescents, le Rubrène (5,6,11,12-tetraphenyl-

¹⁵ Se reporter à l'Annexe II pour plus d'informations sur les matériaux utilisés.

naphtacène) est très performant en terme de rendement de luminescence, et est généralement choisi comme émetteur jaune de référence [60]. Son spectre de PL est représenté Figure II.5.

On rappelle que les deux caractères « bon transport » (charge) et « bonne luminescence » (exciton) ne font pas forcément la paire pour un matériau choisi. Il faut donc faire appel à deux matériaux différents, l'un pour le transport et l'autre pour l'émission, avec nécessité de transfert d'énergie entre les deux. Pour obtenir une OLED efficace en terme de luminescence, il est important d'avoir un bon transfert d'énergie entre la molécule du donneur (ici matrice DPVBi ou matrice NPB) et la molécule acceptrice (Rubrène). Lorsque les excitons de la matrice se trouvent à une distance r des molécules du Rubrène, ils peuvent subir, en plus des phénomènes non radiatifs, soit une désexcitation radiative dans la matrice-même, ou bien, si ils sont suffisamment proches du dopant ($r < R_0$), transférer leur énergie au Rubrène. Or l'efficacité T de ce transfert d'énergie, dit de Förster¹⁶, est proportionnelle au rayon R_0 à la puissance 6 et son expression est donnée par :

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6}$$

Avec :

$$R_0^6 = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi\epsilon_r^2} \frac{\alpha_a}{N_a} \frac{1}{\tau_d} \int \frac{f_d(E)F_a(E)}{E^4} dE$$

Où r est la distance séparant les molécules à l'état excité du donneur des molécules de l'accepteur, R_0 est le rayon de Förster, $f_d(E)$ et $F_a(E)$ sont respectivement le spectre d'émission normalisé en énergie E (eV) du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur, α_a le coefficient d'absorption de l'accepteur (m^{-1}), N_a la densité des molécules accepteur (m^{-3}), et τ_d la durée de vie moyenne du donneur. Ainsi pour $r = R_0$ par exemple, on obtient autant de transfert des excitons de la matrice aux molécules du Rubrène que de désexcitation directe des excitons de la matrice (DPVBi ou NPB). Pour $r < R_0$ le transfert devient plus important. La valeur du rayon R_0 a été déterminée dans un système le plus souvent utilisé avec l'Alq₃ comme matrice dopée par du DCM2 [95]. Une valeur théorique de $R_0 = 3.9$ nm a été obtenue alors qu'une valeur de seulement $R_0 = 1.9$ nm a été relevée expérimentalement.

¹⁶ Se reporter à l'Annexe III pour plus de détails sur le transfert d'énergie par Förster.

On note sur la dernière formule qu'il est crucial, en plus d'avoir un faible rapport r/R_0 , d'avoir un bon recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur : cette condition est remarquablement remplie pour le couple DPVBi/Rubène, comme on peut le voir sur la Figure II.6, où le spectre de photoluminescence du DPVBi et les spectres d'absorption et de photoluminescence du Rubène sont représentés. Les structures chimiques des molécules sont également données.

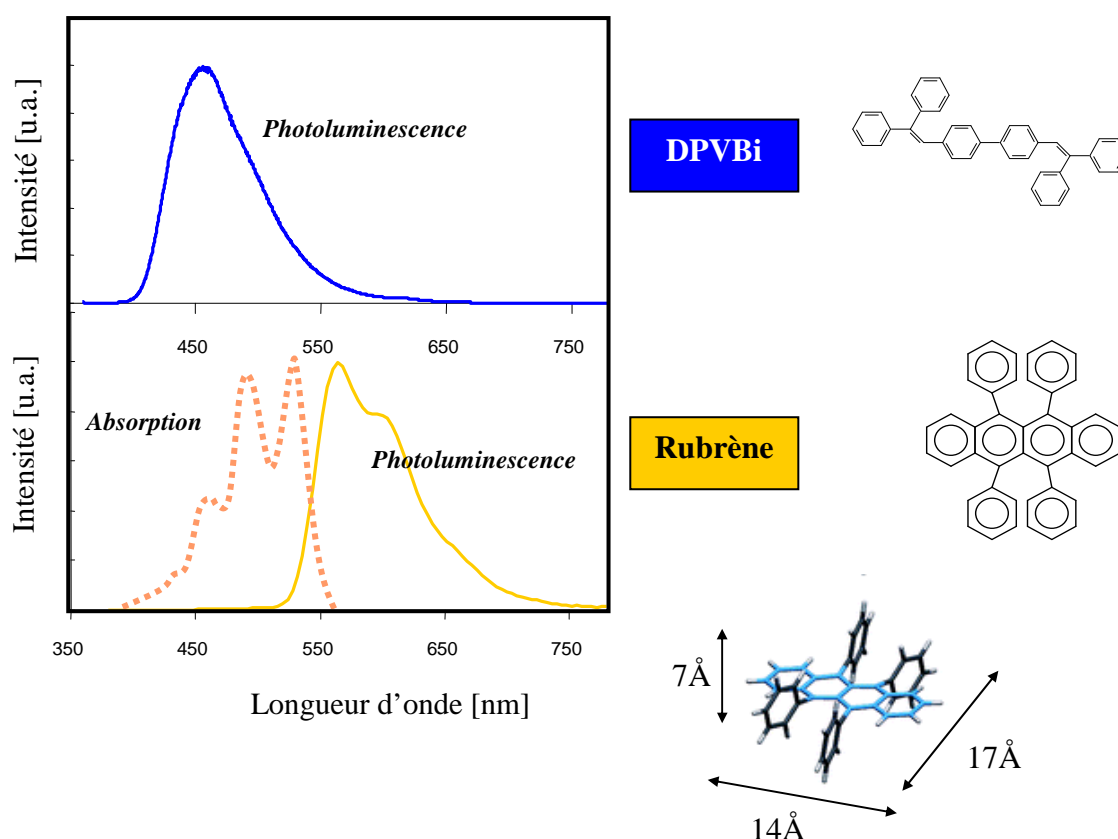


Figure II.6 : Spectre de photoluminescence du DPVBi en haut, et spectres d'absorption et de photoluminescence du Rubène en bas avec les dimensions de la molécule de Rubène.

Le cas du NPB n'est pas présenté dans la figure ci-dessus, du fait de la grande ressemblance spectrale du NPB et du DPVBi.

Le principe de notre méthode consiste à faire varier plusieurs paramètres de la couche de Rubène (épaisseur, position) après optimisation des épaisseurs NPB et DPVBi pour aboutir au contrôle de la couleur, comme représenté en Figure II.7.

Les coordonnées CIE du DPVBi et du Rubrène sont données en Figure II.7. La ligne les rejoignant est le lieu des couleurs accessibles théoriquement en variant les quantités de bleu et de jaune dans l'OLED.

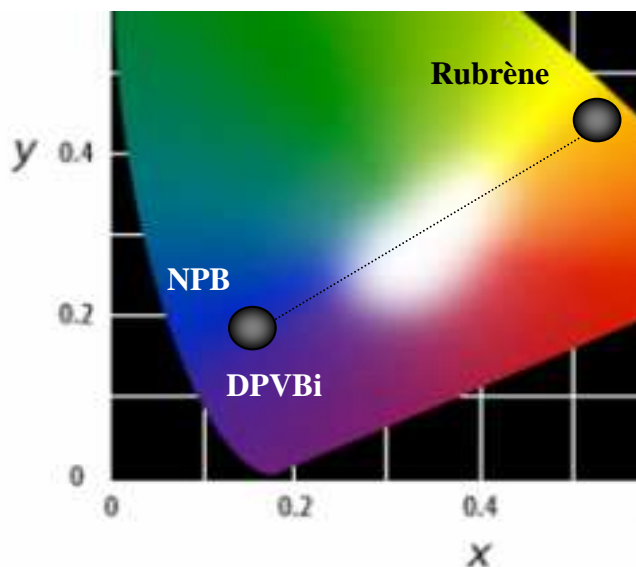


Figure II.7 : Diagramme CIE 1931 avec les positions du NPB, du DPVBi et de l'émetteur jaune Rubrène.

b) Zone de recombinaison (ZR)

Les interfaces dans les OLEDs jouent un rôle crucial [96-98]. Non seulement on ne maîtrise pas parfaitement la disposition des molécules, mais en outre, les propriétés électroniques peuvent être différentes aux interfaces entre les organiques.

La différence des niveaux HOMO entre le NPB et le DPVBi est approximativement de 0.5 eV (Tableau II-1). Cette énergie est *a priori* suffisante pour jouer le rôle de barrière pour les trous. De même, la différence des niveaux LUMO entre le NPB et le DPVBi est approximativement de 0.4 eV, ce qui constitue une barrière d'énergie pour les électrons. Ainsi, compte tenu des barrières d'énergie et des mobilités données au Tableau II-1, on peut raisonnablement affirmer que la zone de recombinaison se situe à l'interface NPB/DPVBi (voir schéma de la Figure II.8) [60].

A titre d'information, on trouvera en Annexe II un relevé bibliographique des valeurs des niveaux HOMO et LUMO pour quelques matériaux classiques (NPB, CBP, BCP, Alq3) effectué sur plus de 40 publications. On s'aperçoit que la dispersion des données est plutôt grande et qu'il faut faire preuve de prudence quant à la valeur réelle de ces niveaux énergétiques.

Tableau II-1 : Mobilités et niveaux HOMO/LUMO des principaux matériaux utilisés.

Matériaux	μ_h^* cm ² /(Vs)	μ_e^* cm ² /(Vs)	LUMO ** eV	HOMO** eV	λ_{pic} nm
CuPc	$2 \cdot 10^{-5}$ (0.1) [99]	-	3.6	5.3	--
NPB	$1.6 \cdot 10^{-5}$ (0.1) [100]	-	2.3	5.4	440
DPVBi	-	$1 \cdot 10^{-6}$ (2.3) [101]	2.8	5.9	460
Alq₃	-	$3 \cdot 10^{-6}$ (2.3) [102]	3.0	5.8	530

* : Données issues des références indiquées entre crochets. Entre parenthèses, on donne le champ électrique correspondant en MV/cm. ** : Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont tirés de la littérature. On trouve cependant de fortes variations selon les techniques de mesures et les conditions expérimentales utilisées (voir annexe II). Ainsi les valeurs données ici peuvent être considérées avec une barre d'erreur de +/- 0.2eV.

Les trous sont majoritairement bloqués du côté du NPB et les électrons du côté du DPVBi comme illustré en Figure II.8. Les excitons se forment donc essentiellement à cette interface NPB/DPVBi avec ces trois possibilités :

- formation des excitons dans le DPVBi suite à un passage des trous à travers la barrière NPB/DPVBi (1). Ces excitons diffusent sur quelques nanomètres, en première approximation selon la loi $I = I_0 \exp(-d/L)$ (où I_0 et I correspondent à la quantité des excitons à l'interface et à une distance d de celle-ci, et L correspond à la longueur de diffusion des excitons), avant de se désexciter en émettant (ou pas) un photon ;

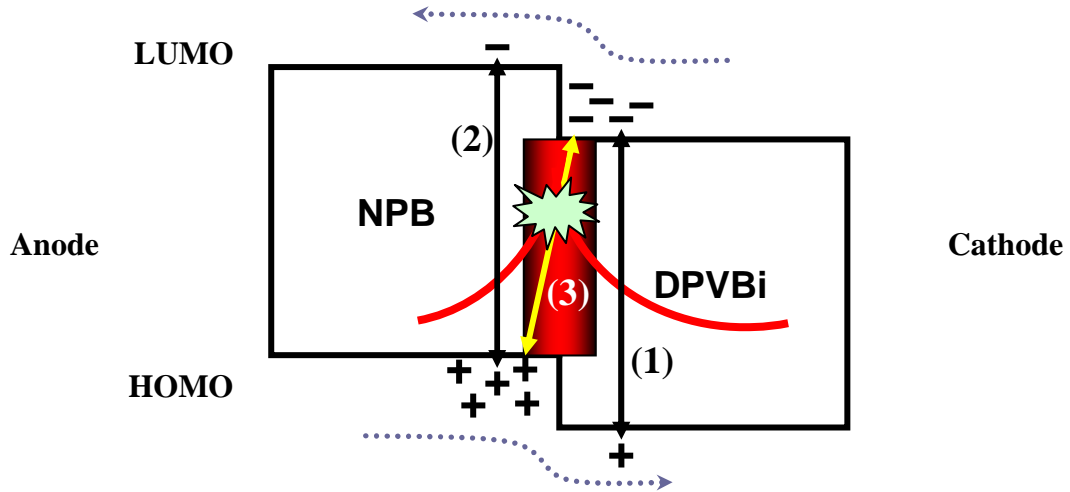


Figure II.8 : Schéma de la barrière NPB/DPVBi et mise en évidence de la zone de recombinaison.

- formation des excitons dans le NPB suite à un passage des électrons à travers la barrière NPB/DPVBi (2). Le NPB possédant une très mauvaise mobilité des électrons [97], les électrons sont vraisemblablement davantage bloqués dans le DPVBi que les trous ne le sont dans le NPB. On a alors affaire à une barrière de mobilité. Ce qui implique une densité d'excitons *a priori* plus faible dans le NPB comparée à celle dans le DPVBi. De la même manière que précédemment, les excitons formés diffusent et se dés excitent en émettant (ou pas) un photon ;
- formation des excitons à transfert de charges (ou exciplexes) à l'interface (3). On rappelle qu'un exciplexe est formé d'un électron localisé sur une molécule et d'un trou localisé sur une autre molécule de nature différente. Ces exciplexes se dés excitent principalement de façon non radiative, mais ils peuvent également transférer leur énergie soit aux molécules voisines du NPB soit à celles du DPVBi. Le transfert est d'autant plus favorable que le gap du matériau « receveur » est faible. Dans le cas du NPB et du DPVBi, les valeurs des gaps étant très voisines, ce type de transfert est considéré comme équitable.

Nous allons maintenant nous intéresser au choix des épaisseurs des différents matériaux constituant l'OLED.

c) Epaisseurs

Pour les matériaux injecteurs, CuPc et Alq₃, on fixe l'épaisseur à 10nm, quelques monocouches pouvant suffire à injecter les charges. Même si leurs mobilités respectives sont élevées, on ne doit pas utiliser d'épaisseurs trop grandes afin d'éviter des tensions de seuil importantes.

L'épaisseur totale de l'OLED ne doit pas non plus être inférieure à 100 nm, afin d'éviter les problèmes de courts-circuits qui se produisent aux faibles épaisseurs. Ainsi, 130 nm d'épaisseur (pour l'ensemble des couches organiques) est un ordre de grandeur « classique » assurant le bon fonctionnement d'une OLED.

Lors du choix des épaisseurs, on doit tenir compte des effets de microcavité¹⁷ qui ont lieu entre la cathode métallique (avec un coefficient de réflexion proche de 1) et l'interface Verre/ITO (quelques pourcents seulement de réflexion). En effet, si on ajoute à l'épaisseur d'ITO (150 nm) les 130 nm de matériau organique évoqués ci-dessus, on arrive à une épaisseur totale de 280 nm, ce qui est de l'ordre de λ/n , avec λ la longueur d'onde d'émission d'une OLED bleue émettant à 460nm et n l'indice « moyen » de réfraction qui vaut environ 1.7 : $\lambda/n = 460/1.7$, ce qui est proche de 280 nm. Il existe alors dans la cavité un mode correspondant au bleu avec un minimum situé à $\lambda/2n$ de la cathode Al.

Pour aboutir à une émission bleue efficace, il faut placer la zone de recombinaison (ZR) proche du maximum du champ optique, indiquée par la flèche dans la Figure II.9. On sera donc amené à avoir des épaisseurs sensiblement égales pour NPB et DPVBi.

Cette première approche est cependant trop grossière et insuffisante pour définir précisément notre diode.

¹⁷ Se reporter à l'Annexe V pour plus de détails sur les calculs dans une microcavité.

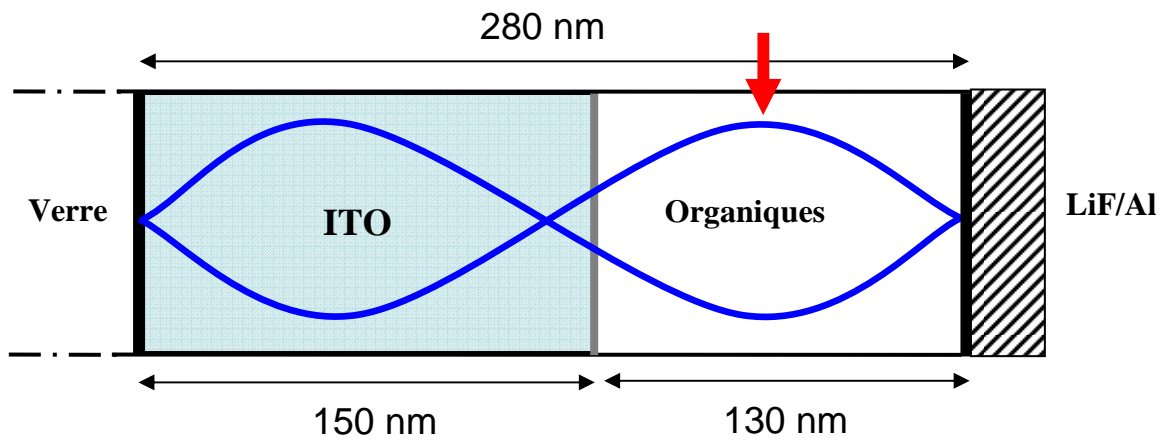


Figure II.9 : Evolution schématique de l'enveloppe du champ optique dans la structure correspondant à une émission bleue. La flèche correspond à un maximum du champ pour le bleu et à l'endroit où il faut placer la zone de recombinaison.

Optimisation des épaisseurs

En effet, la Figure II.9 décrit une microcavité de type métal/métal, où le champ électrique s'annule sur les deux interfaces. Dans notre cas, si la cathode est bien métallique, l'autre extrémité de la microcavité est constituée d'une interface Verre/ITO sur laquelle le champ n'a aucune raison de s'annuler.

Par ailleurs, il faut tenir compte des indices de réfraction différents dans chaque couche (l'indice de l'ITO est, en particulier, plus important que celui des matériaux organiques) et de leur dispersion.

Enfin, notre OLED ayant vocation à être blanche, il faut donc tenir compte du comportement du champ pour le bleu mais aussi pour le jaune (avec les variations d'indice correspondantes). Comme la quantité de Rubrène sera plus faible que celles de DPVBi et de NPB, il faut prévoir un plus grand champ pour l'émission jaune (J) que pour l'émission bleue (B).

Aussi va-t-on chercher à avoir un champ optique maximal pour le jaune autour de la zone de recombinaison (interface NPB/DPVBi), quitte à ce que le champ pour le bleu soit légèrement plus faible.

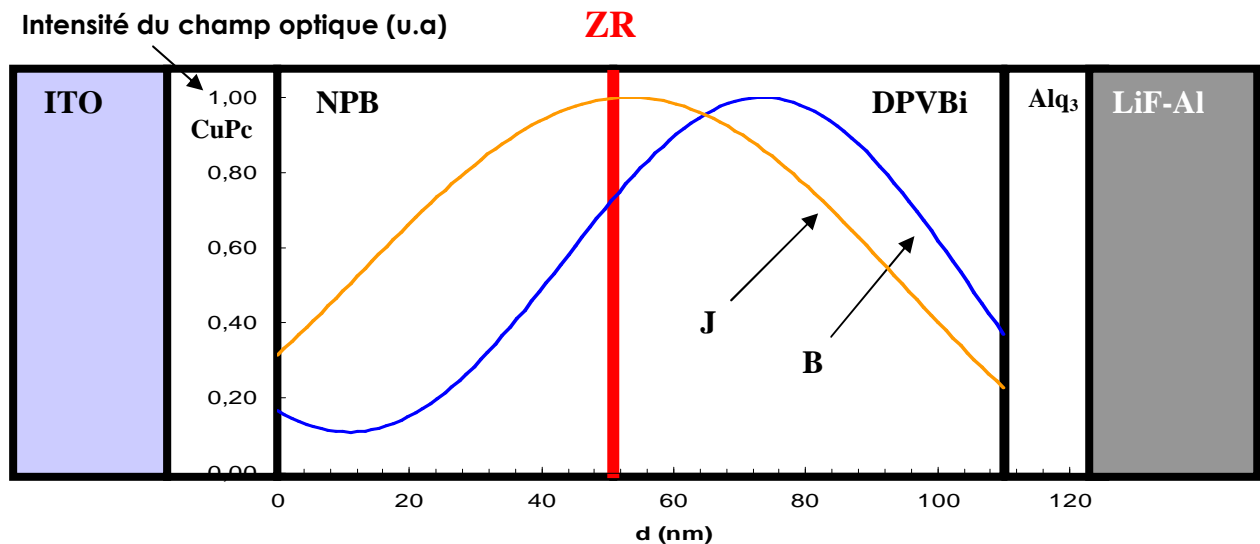
Pour ces simulations nous avons utilisé le logiciel *ETFOS* (Emissive Thin Film Optics Simulator) [103] de la société Fluxim, qui calcule la quantité de lumière en sortie de diode pour différentes épaisseurs et indices de matériaux. Le calcul matriciel exploité rend compte des effets interférentiels décrits dans l'Annexe V (mais pas des phénomènes électriques : transport, accumulation de charges...) et permet de faire varier indépendamment chaque paramètre.

Ainsi, obtient-on la structure optimisée suivante :

[150] ITO/ [10] CuPc/ [50] NPB/ [60] DPVBi/ [10] Alq₃/ [1.2] LiF/ [100] Al

où les épaisseurs entre crochets sont en nanomètres.

La simulation optique rigoureuse est présentée sur la Figure II.10.



[150] ITO/ [10] CuPc/ [50] NPB/ [60] DPVBi/ [10] Alq₃/ [1.2] LiF/ [100] Al

Figure II.10 : Structure de l'OLED blanche avec les épaisseurs des couches et les champs optiques du Jaune (J) et du Bleu (B).

Les champs optiques obtenus sont issus des intégrales des spectres de PL du DPVBi et du Rubrène respectivement. On s'aperçoit sur la Figure II.10, que pour cette configuration, on est proche du maximum du champ, à la fois pour le bleu et pour le jaune. Le bleu est bien présent mais en plus faible quantité car le champ n'est pas maximal à la ZR. Le jaune, quant à lui, est

maximal au niveau de la ZR et reste constant sur ± 20 nm autour de celle-ci. Cela permet d'obtenir une bonne émission de la fine couche jaune et de s'affranchir des variations du champ quand on considère l'émission jaune (nous verrons plus loin – au chapitre III - que cela est important pour la mesure de la longueur de diffusion des excitons).

Utilisation des simulations de microcavité pour déterminer la nature de l'émetteur ...

Nous avons supposé précédemment au paragraphe **b.** de ce chapitre que c'est le DPVBi qui émet la lumière bleue observée. Pour vérifier cela, nous avons étudié les spectres des diodes réalisées à différentes épaisseurs de NPB et de DPVBi, à épaisseur de DPVBi et de NPB constantes respectivement. Les résultats sont présentés en Figure II.11.

Nous remarquons dans les deux cas un décalage des spectres en fonction de l'épaisseur de la couche NPB ou de la couche DPVBi. Il est expérimentalement clair qu'une variation de 100% de l'épaisseur du NPB induit un plus faible décalage du spectre comparé au décalage induit par la même variation d'épaisseur du DPVBi. Ceci ne peut se comprendre qu'en raisonnant à partir des effets de microcavité : lorsque l'on augmente l'épaisseur de NPB (à épaisseur de DPVBi constante), la ZR se retrouve toujours à la même distance de la cathode – où le champ s'annule - et donc le champ pour le bleu reste plus ou moins le même. Par contre, l'augmentation de l'épaisseur de DPVBi déplace la ZR le long de la cavité, la faisant passer notamment par le minimum du champ bleu lorsque l'épaisseur de DPVBi vaut 120 nm. Les courtes longueurs d'onde contenues dans le spectre du DPVBi sont alors favorisées et on s'attend à observer un décalage vers le bleu du spectre. Ce décalage spectral, uniquement dû à des effets de microcavité, et effectivement observé expérimentalement, peut être simulé avec une très bonne précision comme on peut le voir sur la Figure II.11.

Nous avons testé plusieurs possibilités pour simuler les spectres en fonction de la variation des épaisseurs. En considérant une émission pure du NPB (spectre centré à 440 nm), nous n'avons pas réussi à simuler les spectres obtenus expérimentalement. Même en considérant un mélange de NPB et de DPVBi (spectre centré à 456 nm) avec différentes combinaisons, aucun « fit » correct n'est possible. Les résultats montrés en Figure II.11 **(a)** et **(b)** sont obtenus en considérant uniquement le spectre de PL du DPVBi. Ce bon « fit » des spectres expérimentaux est donc une preuve convaincante que l'émission bleue est obtenue majoritairement par le DPVBi.

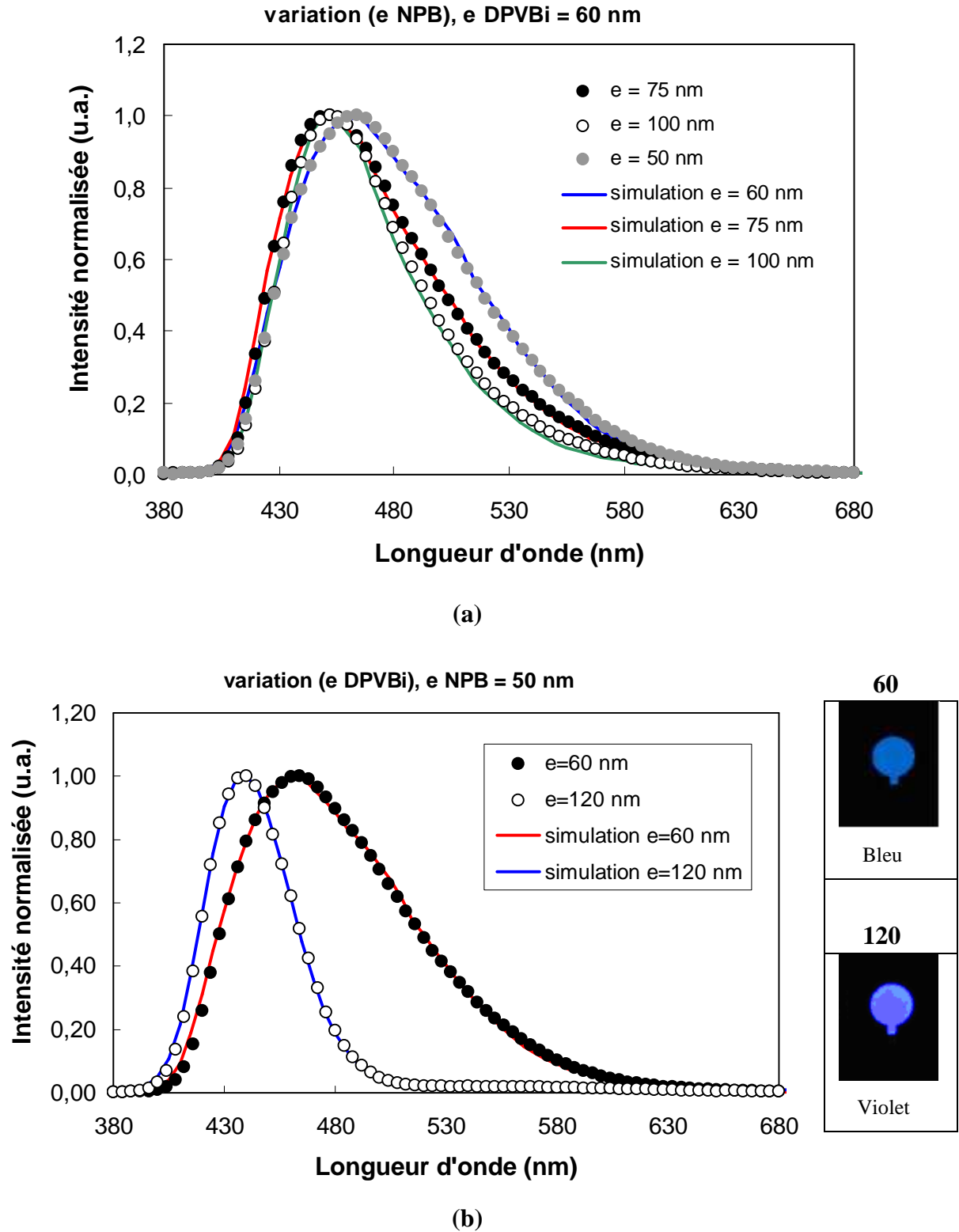


Figure II.11: En (a), intensité normalisée des spectres simulés et spectres expérimentaux pour différentes épaisseurs de NPB. En (b), les mêmes spectres pour différentes épaisseurs de DPVBi avec les images des OLEDs correspondantes.

Remarque : Dans ETFOS, on peut choisir la « forme » de la ZR. Si on considère que la ZR est un « Dirac », les spectres simulés (non présentés ici) ne coïncident pas exactement avec les spectres expérimentaux. En réalité, le lieu d'émission des photons correspond à l'étendue de la ZR plus la longueur de diffusion des excitons, et s'étend donc sur quelques nanomètres. Ainsi lorsqu'on considère la ZR comme une exponentielle de type $\exp(-d/L)$ où d est la position et L est la longueur de diffusion des excitons formés à l'interface NPB/DPVBi, on parvient à ajuster fidèlement les données expérimentales par la simulation pour $L = 8$ nm (Figure II.11). Nous reviendrons sur cet ordre de grandeur dans le chapitre III. Mensfoort de chez Philips utilise cette méthode pour déterminer les longueurs de diffusion des excitons.

Caractérisation électrique

Nous allons maintenant vérifier l'influence des épaisseurs de ces couches sur le transport électrique. La première information à observer est la densité de courant en fonction de la tension appliquée (courbe I-V) aux bornes de l'OLED. On donne de telles courbes à la Figure II.12 pour les variations du NPB (a) et du DPVBi (b).

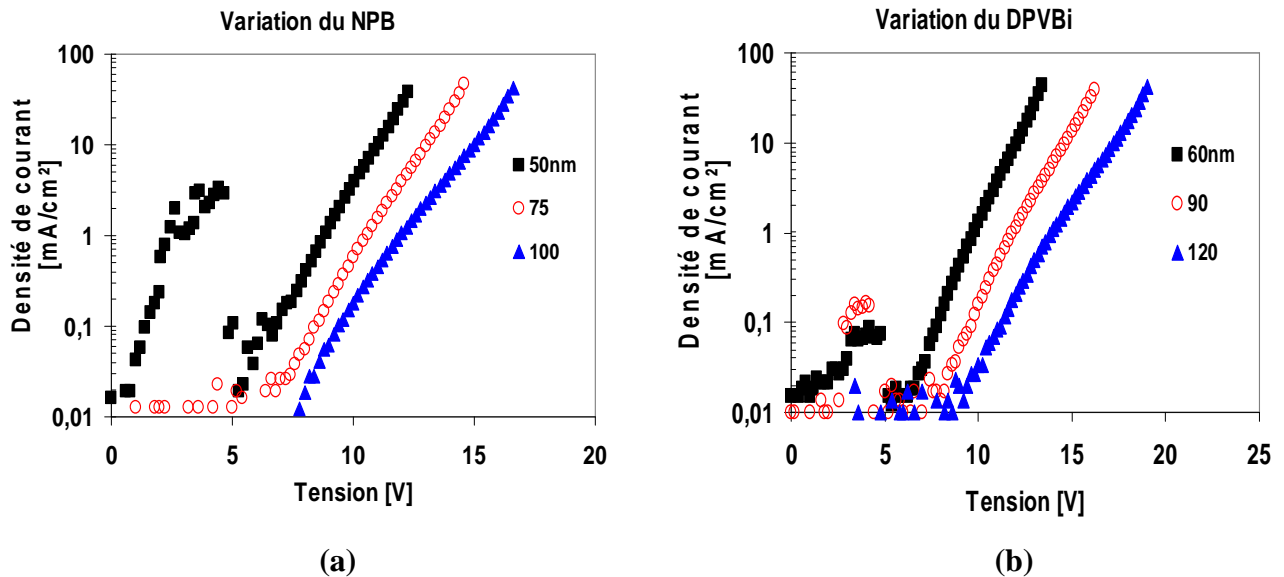


Figure II.12 : Densité de courant en fonction de la tension pour les variations d'épaisseur du NPB (a) à épaisseur de DPVBi (60 nm) constante, et pour les variations d'épaisseur du DPVBi (b) à épaisseur de NPB (50 nm) constante.

Quelle que soit la couche considérée, la densité de courant change d'allure lorsque l'épaisseur du NPB ou du DPVBi varie : le transport est influencé par les épaisseurs des couches. A 33 mA/cm², il faut 5 V supplémentaires lorsque l'épaisseur de NPB passe de 50 à 100 nm ou lorsque l'épaisseur de DPVBi passe de 60 à 120 nm respectivement. Pour un même courant traversant l'OLED, dans le cas du NPB par exemple, on obtient un champ électrique identique dans les trois diodes d'épaisseurs différentes. Les différentes tensions représentent donc ce qu'il faut appliquer à la diode pour obtenir à l'intérieur le même champ électrique.

Remarque :

Lors de la caractérisation électrique de nos diodes, nous avons observé un courant important pour une faible tension (autour de 3 V, exemple : Figure II.12 (a) pour 50 nm de NPB). Ce phénomène présente un caractère d'hystérésis, attribué à une répartition spatiale des pièges dans la structure selon Nguyen et al. [104]. De plus, comme il est aléatoire (sens du balayage en tension, durée du pas pour une tension donnée, courant DC ou pulsé, vieillissement.....), il est difficile de l'étudier. Comme nous nous intéressons seulement à la partie de la courbe J-V ($U > 5V$) correspondant à l'émission de lumière, sa présence nous est indifférente.

La tension de seuil, qu'on définit ici par la tension à partir de laquelle le rendement en puissance vaut 0.1 lm/W, est donc affectée par cette variation d'épaisseurs. La courbe de la tension seuil en fonction des épaisseurs des couches de NPB et de DPVBi est représentée Figure II.13.

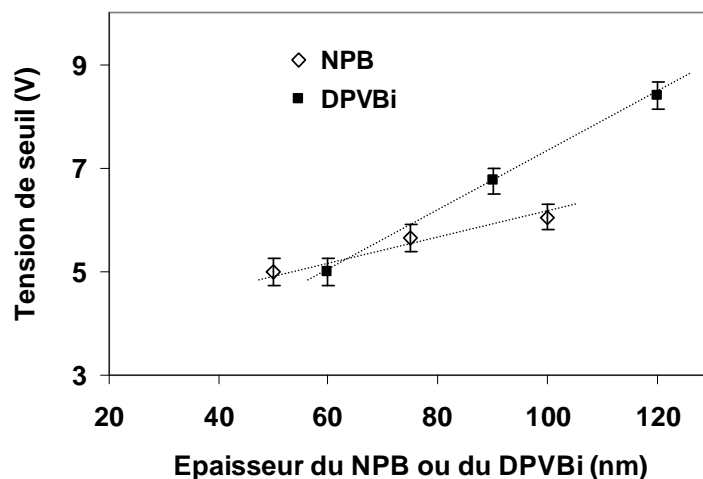


Figure II.13: Tensions de seuil correspondantes aux différentes épaisseurs de NPB et de DPVBi.

D'après la Figure II.13, une variation de 100 % d'épaisseur, conduit à une variation de la tension seuil de 3.5 V pour le DPVBi et de 2 V seulement pour le NPB. On confirme expérimentalement que seules des épaisseurs raisonnables (quelques dizaines de nanomètres par couche) permettent de travailler sous quelques volts de tension.

B – Influence de l'épaisseur de la couche de Rubrène

Rappel : Après avoir optimisé les épaisseurs des couches NPB et DPVBi, nous avons cherché à optimiser celle de l'émetteur Rubrène incorporé dans la même structure d'OLED.

1 – Structure de l'OLED

La couche de Rubrène d'épaisseur e variable est insérée soit dans le NPB, soit dans le DPVBi. Elle est placée à 5 nm de l'interface NPB/DPVBi¹⁸ et pour s'affranchir d'effets liés à la microcavité, nous avons travaillé à épaisseur totale de l'OLED constante. Ainsi en faisant varier l'épaisseur du Rubrène e , l'épaisseur totale du NPB ou du DPVBi est changée en $(50 - e)$ ou $(60 - e)$ respectivement. Les structures considérées sont donc les suivantes :

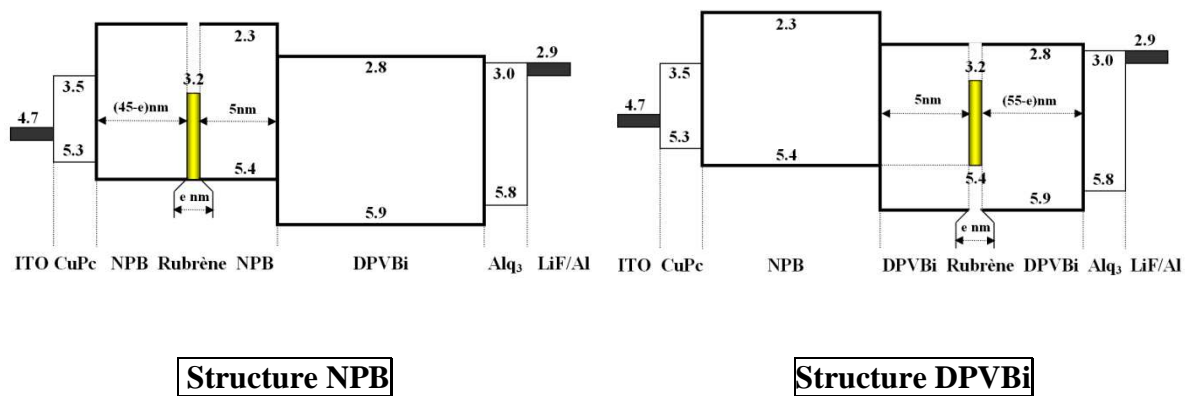


Figure II.14 : Les deux structures utilisées pour l'effet de l'épaisseur de la couche de Rubrène dans les matrices NPB et DPVBi.

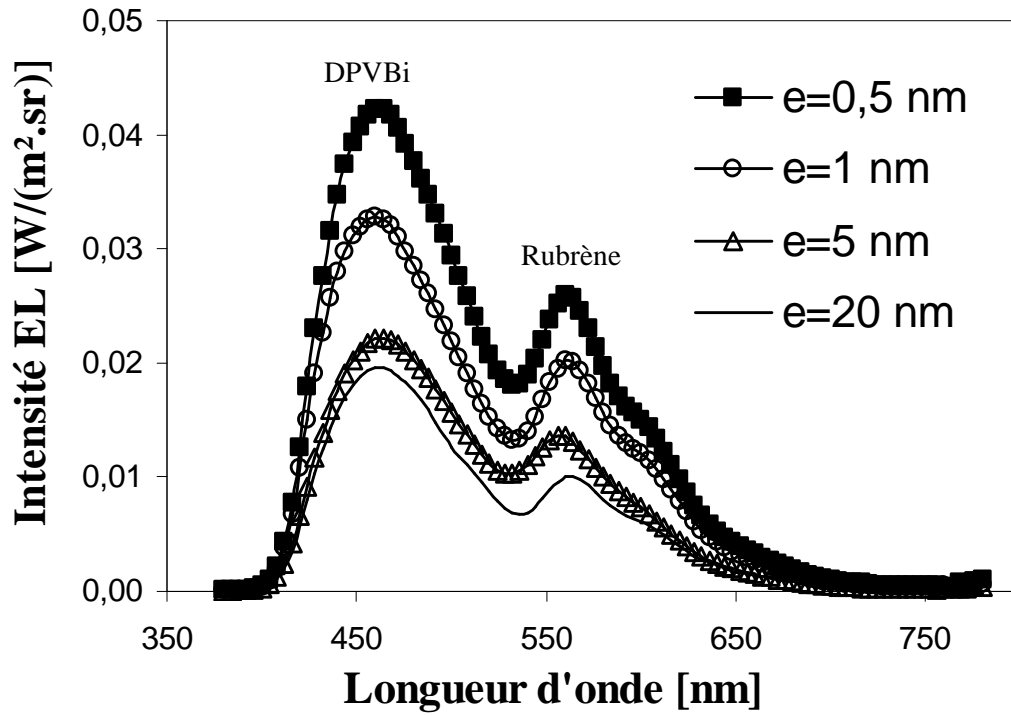
¹⁸ Pour la position du Rubrène (5nm) choisie, on y reviendra au Chapitre III.

2 – Résultats spectraux

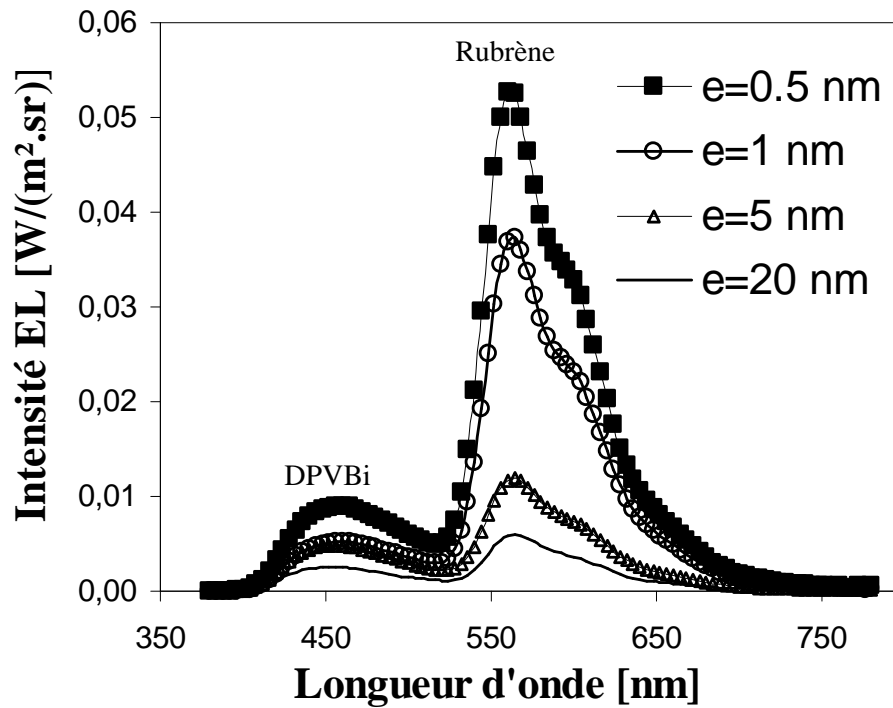
Nous avons fait varier l'épaisseur de Rubrène e entre 0.5 et 20 nm dans le NPB et dans le DPVBi respectivement. Les spectres EL résultant sont présentés en Figure II.15. Comme la couche émettrice de Rubrène n'est pas loin de l'interface NPB/DPVBi (5 nm), on s'attend à observer à la fois du bleu provenant du DPVBi ainsi que du jaune provenant du Rubrène.

Les spectres EL illustrés en Figure II.15 montrent de manière évidente que les spectres de l'OLED résultent de la composition d'un pic bleu et d'un pic jaune. Le pic bleu centré à 460 nm correspond à l'émission du DPVBi. Le pic jaune à 568 nm, avec un épaulement vers 600 nm, correspond à l'émission du Rubrène.

Dans le cas du Rubrène inséré dans le NPB (**a**), l'émission du bleu prédomine sur celle du jaune quelle que soit l'épaisseur du Rubrène. L'allure du spectre ne change pas lorsque e passe de 0.5nm à 20nm ; les excitons formés à l'interface NPB/DPVBi diffusent dans le NPB et dans le DPVBi sur une dizaine de nanomètres (la longueur de diffusion mesurée dans la matrice Alq₃ : Ld ~ 5-20 nm [53, 105]): une partie se désexcite de manière radiative dans le NPB ou dans le DPVBi, ce qui donne du bleu, et une autre partie de ces excitons transfère son énergie (transfert de Förster [2-3 nm]) aux molécules de Rubrène pour émettre du jaune. Le rapport Jaune/Bleu reste constant (voir Figure II.16) avec une intensité qui diminue. Cette diminution globale de l'intensité peut être associée à une chute du nombre d'excitons formés à l'interface NPB/DPVBi, suite à une modification des propriétés de transport des trous induite par la couche épaisse de Rubrène. On note également que l'augmentation de l'épaisseur de Rubrène n'entraîne pas une augmentation relative du pic jaune, ce qui est une preuve que tous les excitons ayant diffusé jusqu'à la couche jaune ont transféré leur énergie sur les molécules de Rubrène, même pour des épaisseurs très faibles (0.5 nm), ou que ce dernier effet est contrebalancé par du quenching.



(a) NPB



(b) DPVBi

Figure II.15 : Influence de l'épaisseur du Rubrène sur les spectres en électroluminescence (a) dans le NPB et (b) dans le DPVBi pour $J = 33 \text{ mA/cm}^2$.

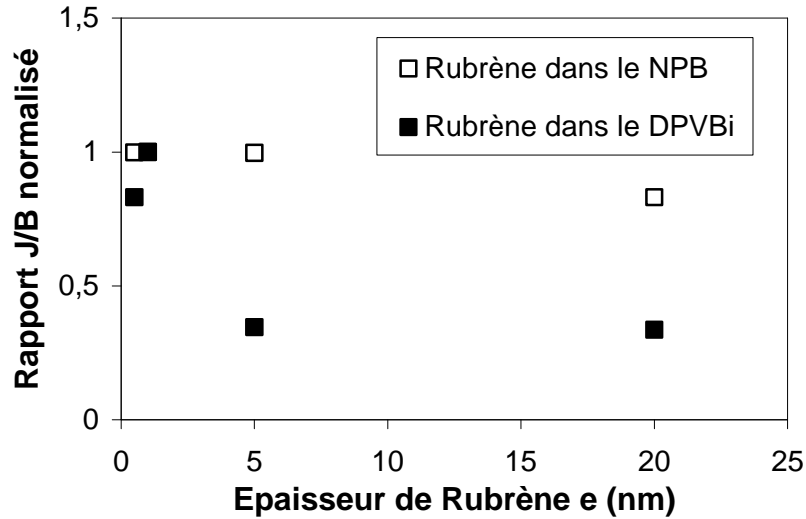


Figure II.16 : Influence de l'épaisseur de Rubrène sur le rapport des pics jaune (J) / bleu (B) correspondant aux spectres de la Figure II.15.

Dans le cas du DPVBi (**b**), l'interprétation des spectres est légèrement différente. En effet, pour toutes les épaisseurs de Rubrène, on observe une émission majoritairement jaune (de coordonnées chromatiques $(x=0.43; y=0.45)$ pour $e = 0.5$ nm) avec une émission bleue très faible. *A priori*, la couche de Rubrène étant située à la même distance de l'interface NPB/DPVBi, on s'attendait pourtant à observer le même spectre que pour le cas du NPB.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette différence. On peut d'abord invoquer la position de la zone de recombinaison, dont on a vu qu'elle pouvait être décalée du côté DPVBi comme il est observé dans l'OLED de base diamine/Alq₃ [53] du côté Alq₃, qui favorise le transfert de Förster et donne donc lieu à une augmentation d'émission jaune comparé au cas du NPB. La désexcitation directe dans le DPVBi, donnant naissance à l'émission bleue, est l'autre particularité de la configuration DPVBi. On se trouve alors dans une compétition entre la désexcitation directe du bleu et le transfert vers le jaune. Les résultats expérimentaux montrent clairement une émission jaune supérieure à celle du bleu (**b**), ce qui signifie que le transfert efficace de Förster l'emporte et que la longueur de diffusion des excitons *a priori* supérieure à 5 nm (si on suppose la ZR très étroite) est plus grande dans le DPVBi que dans le NPB, où on observe moins de jaune.

On observe également une diminution globale, pour le bleu comme pour le jaune, des performances de la diode quand e augmente. Une explication possible est la suivante : les

électrons injectés depuis la cathode sont piégés par le Rubrène inséré côté DPVBi à cause de la différence importante des niveaux LUMO entre le Rubrène et le DPVBi. Le piégeage de ces électrons conduit à une diminution du nombre d'excitons formés à l'interface NPB/DPVBi, et donc du rendement de l'OLED. Dans ce cas, on peut supposer que ces électrons piégés, associés à un hypothétique passage des trous au travers de la barrière NPB/DPVBi, conduisent à des recombinaisons directes dans le Rubrène. Cependant, on devrait s'attendre à avoir pour de grandes épaisseurs de Rubrène une émission exclusivement jaune, avec un rapport pic Jaune/pic Bleu augmentant avec e , ce qui n'est pas observé expérimentalement et remet en cause l'hypothèse avancée.

On peut également invoquer des phénomènes de « quenching » [106] : lorsque e augmente, un nombre plus important d'excitons DPVBi parvient à transférer son énergie sur des molécules de Rubrène (donc la quantité de lumière bleue émise diminue), sans pour autant que la quantité de lumière jaune augmente car à forte densité de molécules de Rubrène les excitons se dés excitent majoritairement de façon non radiative (« quenching » de la fluorescence). Cette hypothèse est en accord avec nos résultats expérimentaux.

Nous concluons que la principale raison à cette diminution d'intensité en fonction de l'épaisseur de Rubrène est le quenching comme il a été rapporté en EL [107] ou en solution [108].

3 - Performances

Les performances de ces OLEDs sont résumées au Tableau II-2. En Figure II.17 on donne l'évolution du rendement quantique externe avec l'épaisseur du Rubrène dans le cas du NPB et du DPVBi.

Tableau II-2 : Performances des OLEDs avec variation de l'épaisseur de Rubrène.

e Rubrène (nm)	η_{ext} (%)		L (cd/m²) @60mA/cm²		CIE (x; y) @30mA/cm²	
	NPB	DPVBi	NPB	DPVBi	NPB	DPVBi
0.5	2.4	2.8	2850	3722	(0.25; 0.28)	(0.43; 0.45)
1	1.9	2	1570	2392	(0.25; 0.27)	(0.44; 0.45)
5	1.5	0.7	1840	800	(0.24; 0.28)	(0.37; 0.38)
20	1.2	0.3	1369	452	(0.23; 0.25)	(0.37; 0.38)

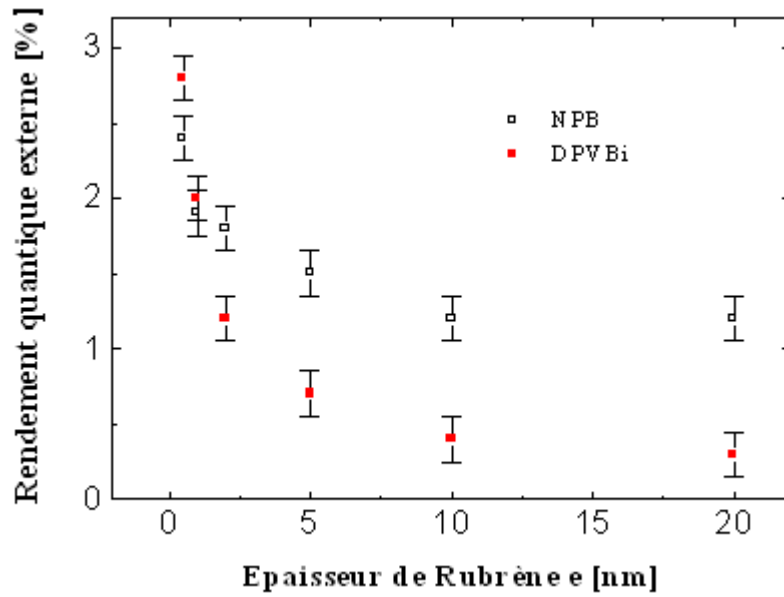


Figure II.17 : Rendement quantique externe en fonction de l'épaisseur de Rubrène e pour les deux structures.

Comme énoncé précédemment, ces résultats montrent une diminution des performances de l'OLED avec l'épaisseur de Rubrène. Ainsi, le rendement quantique externe η_{ext} décroît de 2.4 % (2850 cd/m²) à 1.2 % (1369 cd/m²) dans le cas du NPB et de 2.8 (3722 cd/m²) à 0.3% (452 cd/m²) dans le cas du DPVBi. Nous expliquons cette décroissance du rendement avec l'épaisseur, par la présence des divers phénomènes de piégeage et de quenching devenant de plus en plus prépondérants lorsque l'épaisseur de Rubrène augmente. Le phénomène de piégeage est probablement moins fort dans le NPB, car les niveaux HOMO du Rubrène et du NPB sont proches (voir Figure II.18), ce qui explique pourquoi le rendement est plus important dans le NPB.

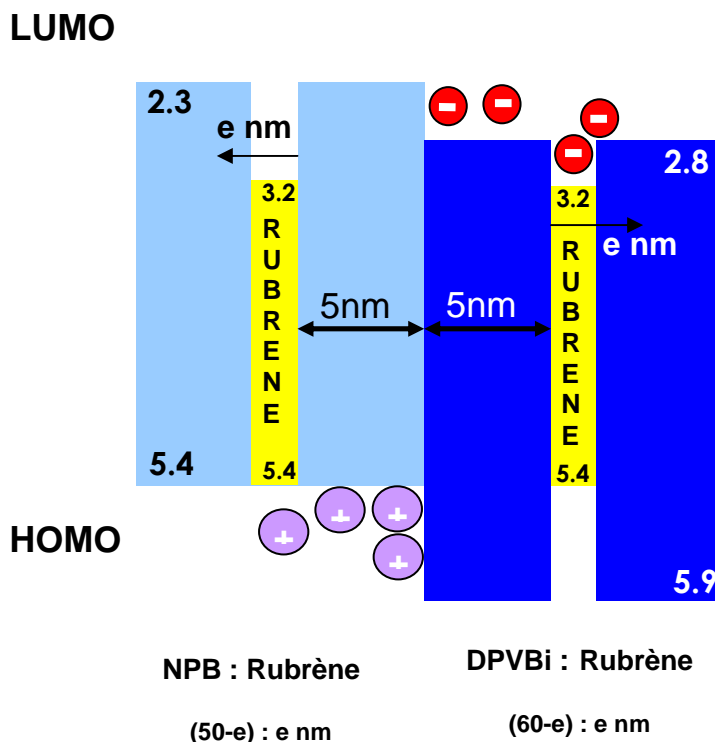
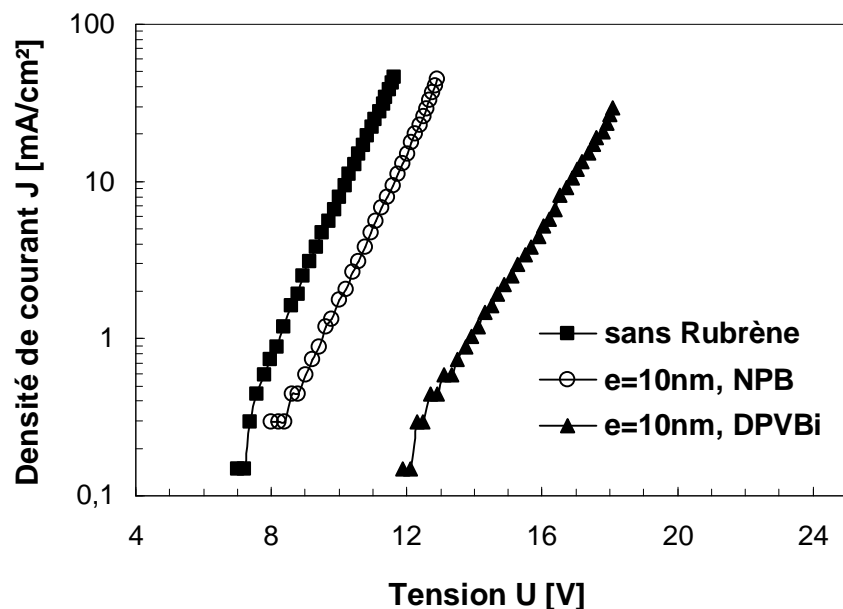


Figure II.18 : Mise en évidence du piégeage des électrons dans le cas du Rubrène inséré dans le DPVBi.

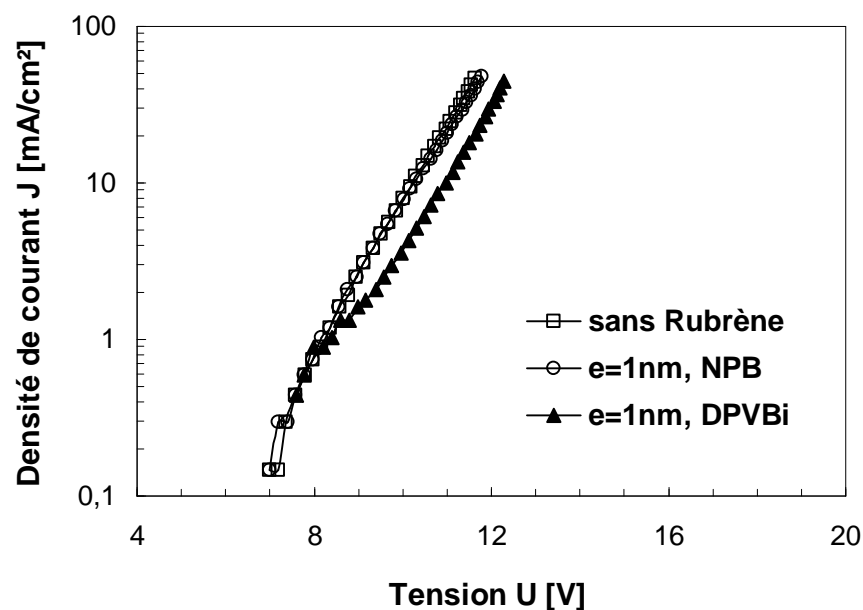
On présente en Figure II.18 les deux configurations confondues avec le Rubrène inséré dans le NPB et dans le DPVBi. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO supposés (non mesurés expérimentalement) des différents matériaux sont aussi représentés. Comme nous l'avons déjà expliqué, les excitons se forment majoritairement autour de l'interface NPB/DPVBi. Mais avant cette formation, les trous dans le cas du NPB, ou les électrons dans le cas du DPVBi doivent traverser la couche de Rubrène. L'alignement des niveaux HOMO du NPB (5.4 eV) et du Rubrène (5.4 eV) conduit à un bon passage des trous. Alors que dans le cas du DPVBi, la différence ($\Delta E = 0.5$ eV) des niveaux LUMO du DPVBi et du Rubrène conduit à un phénomène de piégeage des électrons plus marqué.

On présente en Figure II.19 les courbes J-V avec Rubrène ($e = 10$ nm (a)) ($e = 1$ nm (b)) et sans Rubrène. Ces courbes J-V (a) des diodes correspondantes à $e = 10$ nm et $d = \pm 5$ nm mettent en évidence ce phénomène de piégeage d'électrons plus accentué du côté DPVBi, puisqu'il faut 14 V pour atteindre une densité de courant de 1 mA/cm² quand le Rubrène est situé dans le DPVBi, alors qu'une tension de 9 V suffit dans le cas du Rubrène inséré dans le NPB. Même dans le cas du NPB on observe un effet de l'insertion du Rubrène sur le transport

puisque l'on observe un décalage de 1 V entre les courbes avec $e = 10$ nm de Rubrène et sans Rubrène. Ceci se traduit, cette fois-ci, par un blocage des trous dans la couche Rubrène mais beaucoup moins important que le blocage des électrons par le Rubrène inséré du côté DPVBi.



(a)



(b)

Figure II.19 : Courbes de densité de courant en fonction de la tension J-V, pour ($e = 10$ nm et $d = \pm 5$ nm) en (a) et ($e = 1$ nm et $d = \pm 5$ nm) en (b).

En revanche, lorsque l'épaisseur de Rubrène est diminuée à 1 nm, on observe (Figure II.19 (b)) des caractéristiques J-V quasi-confondues, que la couche Rubrène soit insérée ou pas, ce qui est une forte indication que les piégeages des charges peuvent être négligés à cette épaisseur de Rubrène. Le blocage des électrons, bien qu'il soit visible sur la courbe, est négligeable comparé aux résultats obtenus à $e = 10$ nm.

Conclusion sur le choix de l'épaisseur de la couche de Rubrène :

Nous avons montré (Figure II.17) que plus l'épaisseur de la couche Rubrène est faible, meilleur est le rendement. La précision de notre système de mesure d'épaisseur étant de 0.2 nm, nous avons choisi comme valeur optimale de l'épaisseur de Rubrène : 1 nm. Cette fine couche est facilement contrôlable lors de l'évaporation et donne de bons rendements qui sont voisins de 2 % dans les deux cas. Cette épaisseur de 1 nm étant de l'ordre de la taille d'une monocouche de Rubrène ($7 \text{ \AA} \times 14 \text{ \AA} \times 17 \text{ \AA}$), l'effet de piégeage des charges par cette dernière couche est négligeable, comme nous venons de le montrer.

C – Influence de la position de la couche de Rubrène

1 – Structure de l'OLED

C'est cette fine couche de Rubrène de 1 nm que nous avons utilisée pour le contrôle de la couleur d'émission du dispositif. Pour ce faire, nous avons fait varier la position de cette « monocouche » de Rubrène dans le NPB et dans le DPVBi, successivement. Les structures correspondantes sont données Figure II.20.

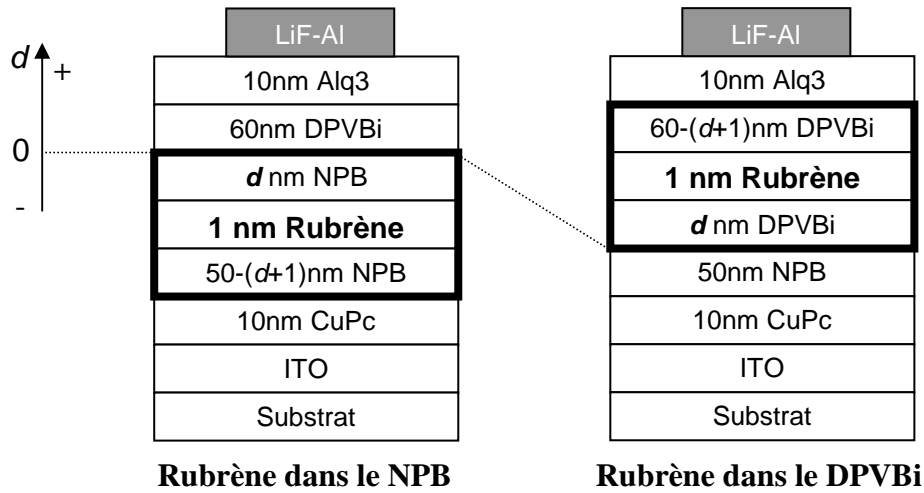


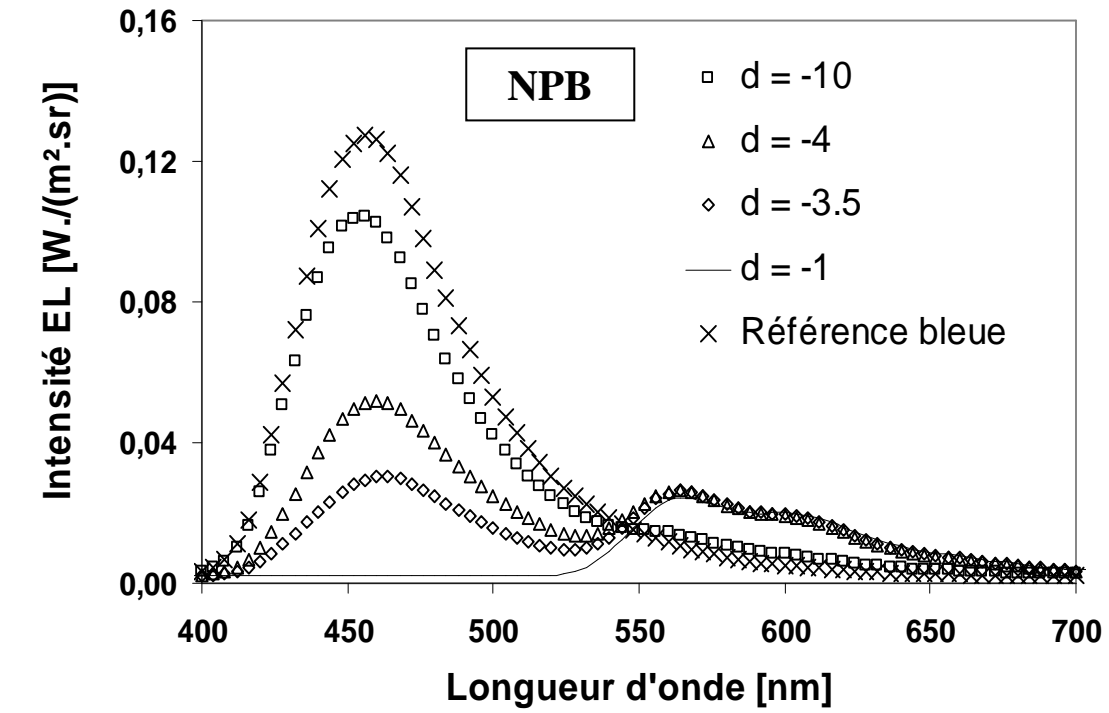
Figure II.20 : Les deux structures utilisées pour la variation de la position de 1nm de Rubrène dans le NPB à gauche et dans le DPVBi à droite.

Comme dans le cas de la variation de l'épaisseur de la couche, l'effet de microcavité doit être pris en compte en travaillant à épaisseur totale constante. Lorsque la position du Rubrène change, on doit garder l'épaisseur de la matrice, et par conséquent l'épaisseur totale de l'OLED, constante suivant les schémas de la Figure II.20.

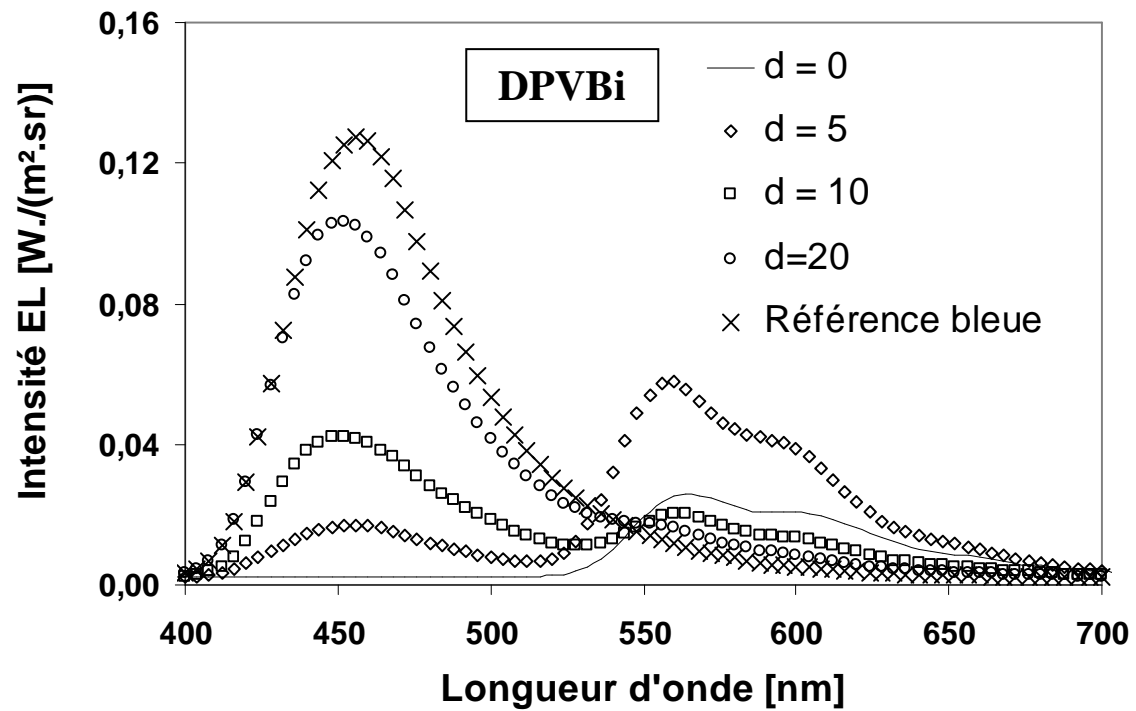
On fait varier la position de 1nm de Rubrène dans le NPB en considérant les positions d : -1 ; -3.5 ; -4 et -10 nm et de même dans le DPVBi avec les positions d : 0 ; 5 ; 10 et 20 nm. La position à l'origine $d=0$ est choisie à l'interface NPB/DPVBi et on définit le sens positif vers le DPVBi.

2 – Résultats spectraux

Les spectres EL correspondants aux différentes positions dans les deux cas sont donnés en Figure II.21.



(a)



(b)

Figure II.21 : Influence de la position de 1 nm de Rubrène sur les spectres EL (a) dans le cas du NPB et (b) dans le cas du DPVBi.

On distingue trois cas selon la position de la couche de Rubrène :

Dans la ZR :

Lorsque la fine couche de Rubrène se trouve à l'interface NPB/DPVBi ($d = 0$ ou $d = -1$ nm), le spectre présente simplement un pic jaune, correspondant au spectre de PL de Rubrène. Les excitons se formant à l'interface sont piégés dans le Rubrène et comme ce dernier est un émetteur très luminescent on observe une émission propre du Rubrène avec les coordonnées chromatiques CIE ($x=0.51$; $y=0.48$). Les caractéristiques des diodes **A** et **F** correspondant à ces positions sont données au Tableau II-3. Le rendement quantique externe est 1.2 %. Nous expliquons cette faible valeur par une forte présence de quenching, puisque l'émetteur se trouve au lieu de formation des excitons.

Proche de la ZR :

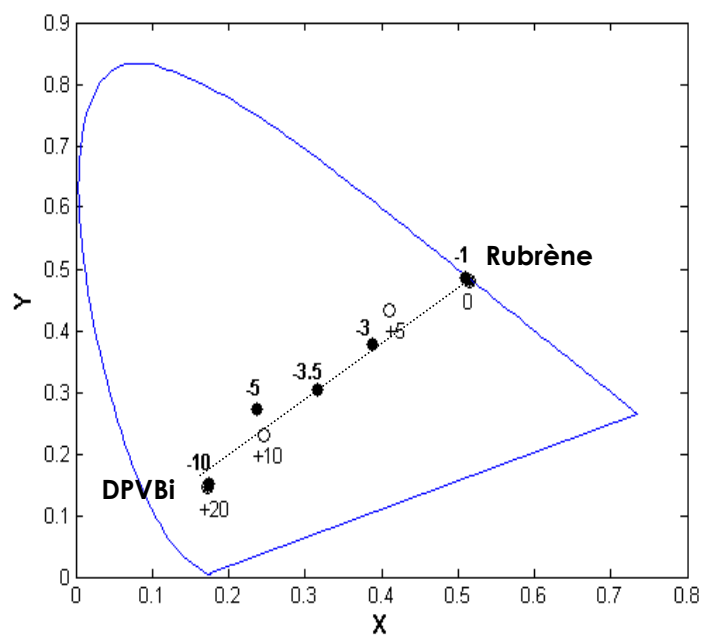
Lorsque la fine couche se trouve au voisinage de l'interface NPB/DPVBi, on obtient un spectre composé de deux pics. Le transfert de Förster joue un rôle de « balance » entre le Bleu et le Jaune ; lorsque la quantité de jaune augmente, la quantité de Bleu diminue. En effet pour $d = -3.5$ nm (diode **C**) dans le cas du NPB ou pour $d = 5$ nm (diode **G**) dans le cas du DPVBi, on observe à la fois un pic centré à 456 nm dû à l'émission du DPVBi et un pic vers 568 nm dû à l'émission du Rubrène. Le pic bleu trouve son origine dans les excitons qui se forment à l'interface NPB/DPVBi avant de diffuser de part et d'autre sur quelques nanomètres et donner naissance à des photons bleus. Le jaune est issu du transfert de Förster entre les molécules du NPB ou du DPVBi et les molécules de Rubrène pour les OLEDs **C** et **G** respectivement. Ainsi, que la couche de Rubrène soit placée côté NPB ou côté DPVBi, il est possible d'aboutir à une OLED blanche en jouant sur la distance à l'interface NPB/DPVBi comme sur un curseur de réglage de l'équilibre Bleu/Jaune. Ceci est possible grâce au rôle très important joué par l'interface NPB/DPVBi, qui présente des matériaux de gaps optiques très proches et une barrière énergétique efficace. Cette interface est très différente de l'interface archétype NPB/Alq₃ [109, 110] dans laquelle les excitons se trouvent majoritairement dans l'Alq₃ du fait de la grande différence entre les deux gaps optiques.

Loin de la ZR :



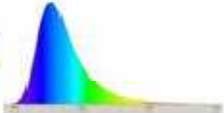

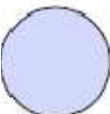
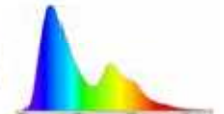

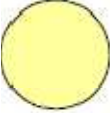


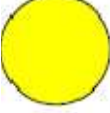
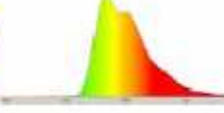

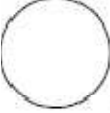



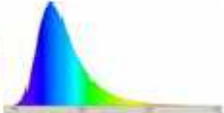
Lorsque la fine couche est suffisamment éloignée de l'interface, $d = -10$ nm (OLED **E**) dans le cas du NPB et $d = 20$ nm (OLED **I**) dans le cas du DPVBi, le spectre émis n'est constitué que de l'émission du DPVBi à 456 nm, et les traces de Rubrène sont quasi absentes dans les deux cas. Ceci s'explique par la faible quantité d'excitons du NPB ou du DPVBi qui arrive à diffuser sur 10 ou 20 nm respectivement. On retrouve alors les caractéristiques de l'OLED bleue en l'absence de Rubrène, avec les coordonnées CIE ($x=0.17$; $y=0.15$) et une luminance autour de 2000 cd/m².

Les coordonnées chromatiques CIE, ainsi que les spectres et les couleurs correspondantes sont donnés dans la Figure II.22 pour chaque position étudiée. On constate notamment un bon contrôle de la couleur d'émission en fonction de la position d de la fine couche de Rubrène. En particulier, il est possible de faire varier cette couleur sur toute la gamme du bleu au jaune en passant par le blanc. Les performances sont rappelées au Tableau II-3.

L'objectif de ces travaux n'a pas été d'aboutir à une « WOLED » très performante en terme de rendement quantique, de luminance ou du CRI, mais on a recherché un moyen de contrôle fin de la couleur. Sur ce point nous avons atteint l'objectif que nous nous étions fixé. Cependant, on peut envisager d'améliorer d'une part le CRI de ce dispositif en incorporant dans la structure un émetteur vert comme l'Alq₃ et d'autre part, le rendement en faisant appel à des émetteurs phosphorescents.



(a)

# OLED	Structure	Couleur	Spectre EL	CIE (x;y)
	NPB DPVBi			
I	 1nm Rub	d=+20 		$x = 0.17$ $y = 0.15$
H		d=+10 		$x = 0.25$ $y = 0.23$
G		d=+5 		$x = 0.41$ $y = 0.43$
F		d=0 		$x = 0.51$ $y = 0.48$
C		d=-3.5 		$x = 0.32$ $y = 0.31$
E	 NPB DPVBi	d=-10 		$x = 0.17$ $y = 0.15$

(b)

Figure II.22: (a) : Diagramme chromatique CIE des points obtenus dans le NPB ($d < 0$) et dans le DPVBi ($d > 0$). (b) : Caractéristiques spectrales pour chaque position.

3 – Photos des OLEDs bleues, blanches et jaunes

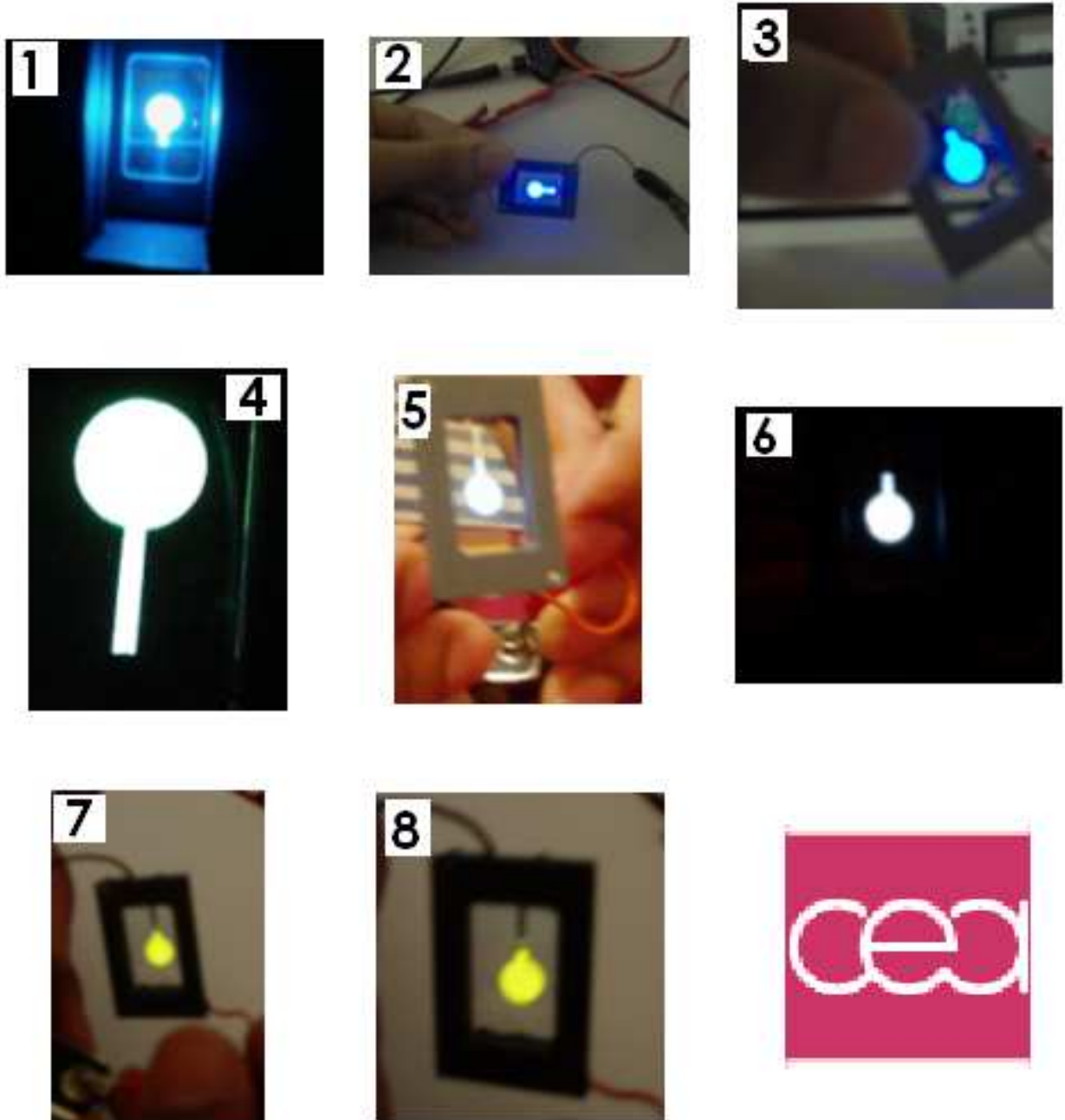


Figure II.23: Photos de quelques OLEDs réalisées au CEA : (1-2-3) : OLEDs bleues à base de NPB/DPVBi, (4-5-6) : OLEDs blanches à base de NPB/DPVBi et de (1 nm) de Rubrène, (7-8) : OLEDs jaunes à base de NPB/DPVBi et de (1 nm) de Rubrène.

4 - Performances

Le récapitulatif des performances des OLEDs réalisées à base de Rubrène est donné au tableau suivant. On y reporte pour chaque type d'OLED, la tension de seuil, le rendement quantique externe, le rendement lumineux, le rendement en courant, la luminance ainsi que les coordonnées CIE.

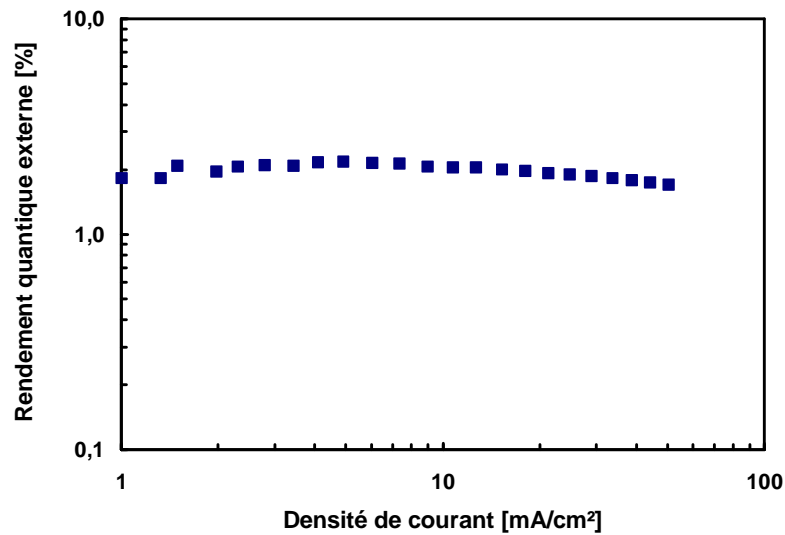
Tableau II-3 : Performances des OLEDs obtenues dans le cas du Rubrène.

# OLED	Epaisseur Rubrène e (nm)	Position d (nm)		Performances					CIE (x,y) @30mA/cm ²
		NPB	DPVBi	U _T (V)	η_{ext} (%)	(lm/W)	(cd/A)	(cd/m ²) @60mA/cm ²	
A	1	-1	—	6.1	1.2	1.1	4.4	1584	(0.515, 0.480)
B	1	-3	—	6.5	1.4	0.9	4.1	1689	(0.388, 0.377)
C	1	-3.5	—	6.0	1.7	1.1	4.1	1795	(0.316, 0.305)
D	1	-5	—	6.5	1.7	0.9	3.5	1700	(0.237, 0.272)
E	1	-10	—	5.3	3.4	1.2	4.4	2275	(0.172, 0.147)
F	1	—	0	5.9	1.2	1.2	4.6	1600	(0.510, 0.485)
G	1	—	+5	5.0	2.6	2.5	8.2	4067	(0.410, 0.432)
H	1	—	+10	6.0	2.0	1.0	3.7	1700	(0.246, 0.230)
I	1	—	+20	5.3	2.8	1.1	3.6	1900	(0.174, 0.151)
G	1	—	+5	5.0	2.6	2.5	8.2	4067	(0.410, 0.432)
J	2	—	+5	5.7	1.9	1.3	4.4	2234	(0.331, 0.322)
K	5	—	+5	6.6	0.6	0.4	1.5	708	(0.312, 0.292)
L	10	—	+5	6.8	0.5	0.3	1.1	566	(0.319, 0.298)

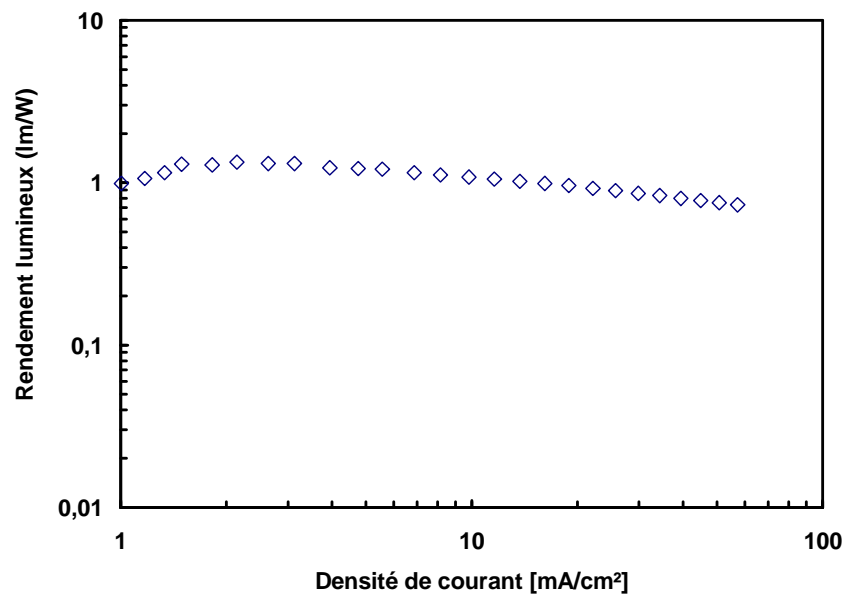
L'OLED **C** présente les caractéristiques d'une diode blanche avec les coordonnées chromatiques CIE (x=0.32; y=0.31) une luminance de 1795 cd/m² à 60 mA/cm² pour un rendement quantique externe de 1.7 %. Lors de la variation d'épaisseur de la couche de Rubrène située à d = +5 nm (dans le DPVBi), nous avons atteint de meilleures performances d'une OLED blanche (OLED **J**) pour **e** = 2 nm, avec les coordonnées CIE (x=0.33; y=0.32) presque idéales pour le blanc, une luminance de 2234 cd/m² à 60mA/cm² pour un rendement quantique externe de 1.9 % et un CRI correct de 70.

5 – Stabilité en courant

Nous avons évalué l'effet de la densité de courant sur les rendements des OLEDs. Les résultats sur les rendements pour la diode J correspondant au meilleur blanc sont représentés Figure II.24.



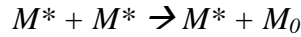
(a)



(b)

Figure II.24 : Diode J : influence de la densité de courant sur le rendement quantique externe (a) et sur le rendement lumineux (b).

Pour une injection comprise entre 1 et 10 mA/cm² (**a**), on observe un rendement quantique externe, défini par le nombre de photons émis par rapport au nombre de charges injectées, constant autour de 2 %, ce qui signifie que le nombre de photons N_{hv} est proportionnel à J . Considérer de plus grandes valeurs de J , conduit à une très légère diminution de ce rendement qu'on attribue à des phénomènes de quenching des excitons (annihilations singulet-singulet) souvent désigné sous le nom de « roll-off » :



où M^* est une molécule à l'état excité et M_0 une molécule à l'état fondamental. C'est ce qu'on observe lorsque la densité de courant atteint une forte valeur (> 10 mA/cm²), diminuant le nombre d'excitons susceptibles de se transformer en photons.

Pour le rendement lumineux (exprimé en lm/W), on observe un comportement similaire, c'est-à-dire un rendement presque stable pour de faibles densités de courants correspondant à une luminance proportionnelle à $(J \cdot V)$ où V est la tension aux bornes de l'OLED, et une diminution du rendement pour de plus grandes injections (> 10 mA/cm²), pour les mêmes raisons que précédemment.

Nous avons également étudié l'effet de la densité de courant sur les spectres et donc sur la couleur. Nous présentons le cas de l'OLED **C** où la fine couche est insérée dans le NPB.

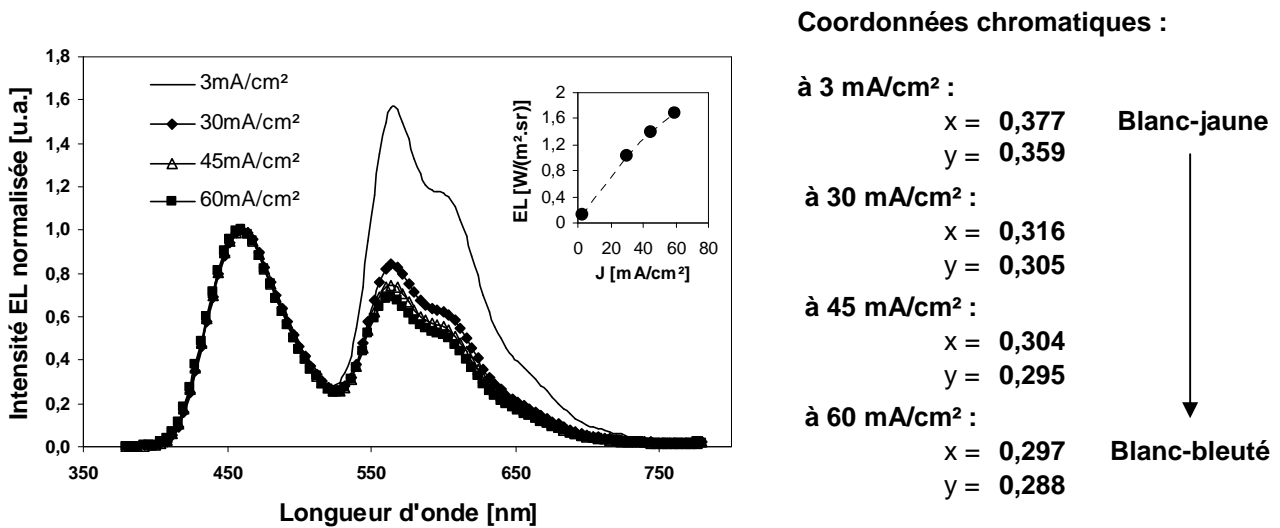


Figure II.25 : Effet de la densité de courant sur les spectres et les coordonnées chromatiques CIE de l'OLED **C**.

Figure II.25 présente les spectres EL normalisés par rapport au bleu (456 nm) pour la densité de courant J prenant les valeurs respectives 3 ; 30 ; 45 et 60 mA/cm². En insertion, il s'agit de l'intégrale complète des spectres en fonction de J .

Figure II.25, la variation de la densité de courant (impliquant bien sûr une augmentation de la quantité de lumière totale de l'OLED), induit une diminution de l'émission jaune relative au bleu. On peut *a priori* faire l'hypothèse naïve qu'à partir d'une densité de courant donnée (autour de 1 mA/cm²), tous les sites de Rubrène sont occupés. Injecter plus de courant augmente donc relativement le nombre d'excitons donnant du bleu. Faisons le calcul :

On pose :

1 nm² = taille de la molécule Rubrène (2D)

1 cm² = surface élémentaire pour la densité de courant

J = densité de courant

N = nombre de molécules Rubrène

τ = durée de vie de l'état excité Rubrène (10 ns) [111]

Sur 1cm², le nombre de molécules de Rubrène est :

$$1\text{cm}^2/1\text{nm}^2 = 10^{14} \text{ molécules}$$

Le nombre de charges qu'il faut injecter pour les occuper entièrement est :

$$J/e = N/\tau$$

Soit :
$$J = (Ne)/\tau = (10^{14} * 1.6*10^{-19})/10^{-8} = 1.6*10^6 \text{ mA/cm}^2$$

C'est-à-dire 6 ordres de grandeur supérieur à la valeur estimée pour le remplissage de tous les sites Rubrène. L'hypothèse avancée au début est donc à rejeter.

L'autre explication, qui est sans doute la bonne, est le décalage de la ZR avec J . Pour de faibles valeurs de la densité de courant, la zone de recombinaison est située à l'interface NPB/DPVBi, ce qui favorise le transfert de Förster puisque le Rubrène est situé dans le NPB

à 3.5 nm de celle-ci. En revanche, pour les grandes valeurs de J, la ZR se décale du côté DPVBi, c'est-à-dire qu'elle s'éloigne du Rubrène, conduisant à un transfert moins important vers l'émetteur jaune, ce qui explique une diminution relative du jaune.

Cette diminution relative s'accompagne évidemment d'un changement des coordonnées CIE vers le bleu, puisqu'elles passent de (x=0.37; y=0.35) pour J = 3 mA/cm² à (x=0.29; y=0.28) pour J = 60 mA/cm².

D – Comparaison « delta-doping » - dopage

La méthode décrite précédemment utilise une fine couche d'un émetteur incorporé dans un autre matériau (NPB ou DPVBi dans ce cas). Cette méthode permet de s'affranchir, comme nous l'avons mentionné, de la difficulté à obtenir de très faibles taux de dopage (souvent inférieurs à 1 %).

1- Introduction

Le dopage proprement dit a été utilisé par Tang et Van Slyke (Kodak) dans les premières OLEDs à base de TPD et d'Alq₃ [53]. Il permet la dispersion des molécules du dopant dites « invitées » (« guest ») dans une matrice dite « d'accueil » (« host »). Ainsi par transfert de Förster, les molécules de la matrice (« Donneur ») transfèrent leur énergie aux molécules « Acceptrices ». Le taux de dopage utilisé ne doit ni être trop élevé pour éviter des problèmes de quenching, ni être trop faible pour que l'émission du dopant soit suffisante.

Nous avons montré la possibilité de contrôler la couleur d'émission, mais avec des performances moyennes. Pour améliorer les performances, le recours au dopage est incontournable. Nous allons dans ce qui suit, comparer nos résultats avec ceux obtenus en dopage par Geffroy *et al* [79], avec les mêmes matériaux et les mêmes conditions expérimentales. Nous donnons les architectures des WOLEDs, les spectres EL, et les performances pour les différentes concentrations de Rubrène. Le Rubrène est, soit utilisé comme dopant dans 50 nm de DPVBi (Figure II.26 (a)), soit comme dopant dans 50 nm de NPB (Figure II.26 (b)).

2– Le Rubrène dans la matrice DPVBi : « TYPE I »

Dans les deux architectures proposées, les spectres d'EL obtenus présentent une émission bleue provenant des excitons dans le DPVBi et une émission jaune provenant à la fois des excitons et des recombinaisons directes dans le Rubrène.

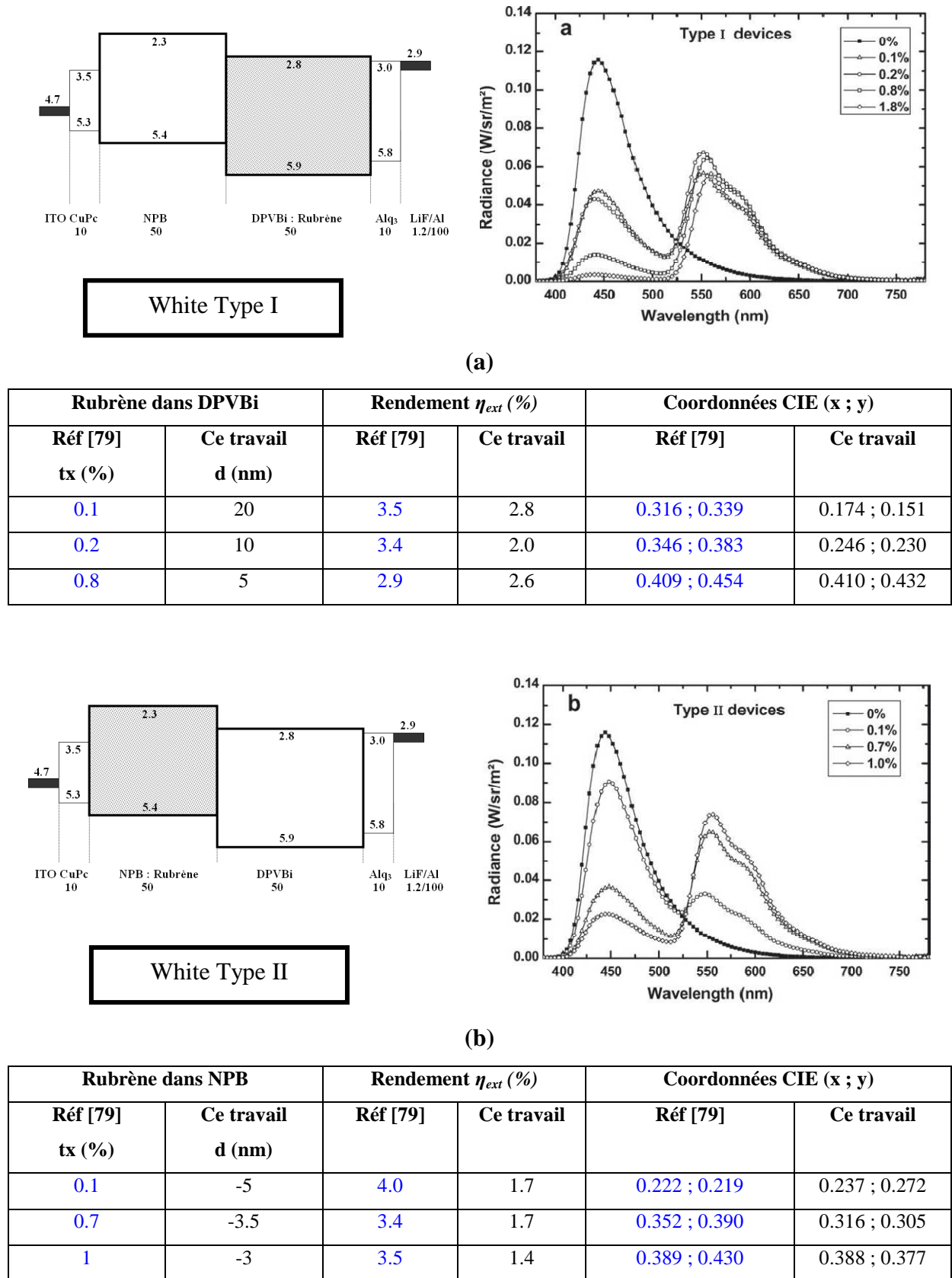


Figure II.26 : Comparaison dopage et delta-doping du Rubrène (a) dans le DPVBi et (b) dans le NPB.

Lorsque la concentration de Rubrène tx (%) augmente, le nombre de recombinaisons directes augmente : en effet, les électrons sont facilement piégés dans le DPVBi (rappelons les niveaux LUMOs du Rubrène et du DPVBi : 3.2 et 2.8 eV respectivement) tandis que les trous sont susceptibles de passer plus facilement la « barrière » NPB/DPVBi et ainsi atteindre les molécules de Rubrène présentes à l'interface (les niveaux HOMO du NPB et ceux du Rubrène sont comparables). Les excitons ainsi créés sur les molécules de Rubrène conduisent à une augmentation de la quantité de jaune avec le taux de dopage. Cependant, puisque le nombre de recombinaisons directes augmente, le nombre d'excitons à l'interface NPB/DPVBi diminue, et donc la quantité de bleu et de jaune dues à leur diffusion diminue. Au final, les spectres présentent sensiblement autant de jaune (recombinaisons directes plus transfert depuis la ZR) et moins de bleu quand tx augmente.

3– Le Rubrène dans la matrice NPB : « TYPE II »

Comme nous l'avons vu précédemment, il y a peu de recombinaisons directes dans ce cas. Lorsque la concentration de Rubrène augmente, l'intensité d'émission jaune augmente alors que l'intensité d'émission bleue diminue. Ceci peut simplement s'expliquer par un nombre plus important d'excitons bleus transférant leur énergie aux molécules de l'accepteur Rubrène plus nombreuses.

Les résultats présentés dans les tableaux (a) et (b) montrent clairement que l'efficacité des OLEDs est plus importante dans le cas du dopage des OLEDs. Une autre différence est la suivante : en dopage, lorsque tx varie de 0.1 % à 0.8 %, la couleur de l'OLED passe du blanc ($x=0.316$; $y=0.339$) au blanc-jaune ($x=0.409$; $y=0.454$) respectivement. En delta-doping, augmenter le taux de dopage équivalant à rapprocher la couche jaune de la ZR, pour d variant de 20 à 5 nm, la couleur passe du bleu ($x=0.174$; $y=0.151$) au jaune ($x=0.410$; $y=0.432$). La variation de la couleur d'émission est donc plus sensible dans le cas du delta-doping.

A partir des résultats précédents, on pourrait concevoir une OLED « idéale » associant bon rendement quantique et bon contrôle de la couleur. Celle-ci utiliserait une fine couche dopée comme curseur de réglage des performances. La réalisation de cette « super-diode » se heurte cependant aux limites de précision de la technologie mise en œuvre (dopage).

E – Nouvel émetteur jaune carbazolique : (OcCz2CN)₂

1 – Introduction

Dans le but de faire du blanc en associant du bleu et du jaune, nous nous sommes intéressés aussi à un autre type de matériau à électroluminescence jaune de la famille des carbazoles. Il s'agit du nouvel émetteur à base de carbazole (OcCz2CN)₂, à cœur 3,3'-bicarbazyl 6,6'-substitué par des groupements dicyanovinylène, synthétisé par nos collègues chimistes du LBPS. Le but de cette étude a consisté à tester ce matériau en tant que fine couche et en tant que dopant dans une OLED. Les caractéristiques (spectre PL, spectre EL en fine couche et en dopage respectivement, les rendements et les coordonnées CIE) de ce nouvel émetteur seront comparées à celles obtenues dans le cas du Rubrène. On ne s'attend pas *a priori* à obtenir de meilleures performances des dispositifs, le but étant surtout de valider (ou de rejeter) ce matériau en tant qu'émetteur jaune.

2– Synthèse et caractérisation physico-chimiques

L'(OcCz2CN)₂ a été synthétisé par condensation de Knoevenagel carbonyle-méthylène entre le *N,N'*-dioctyl-3,3'-bicarbazyl-6,6'-dicarbaldehyde et le dicyanométhane en tant que composé méthylène actif. Le principe de cette synthèse a été décrit par D. Adès *et al.* dans le cas du dérivé monomère carbazolique [112]. Le principe de la synthèse du dérivé dimère est donné en Figure II.27.

La molécule a été caractérisée par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du proton et du carbone 13, en solution dans CDCl₃ (D. Adès et A. Siove, résultats non publiés). La molécule présente une géométrie plane avec une légère distorsion de 20° entre les deux unités monomères. Cette planéité, caractéristique des enchaînements phényles, est favorable à un bon « stacking » (empilement) des molécules lors du dépôt et à une cristallisation, ce qui est malheureusement défavorable à l'obtention d'une luminescence de qualité (quenching). Cependant cette structure est favorable à :

- la π -conjugaison et au transfert de charges internes (ICT : Internal Charge Transfer) entre l'azote électrodonneur du carbazole et le groupement

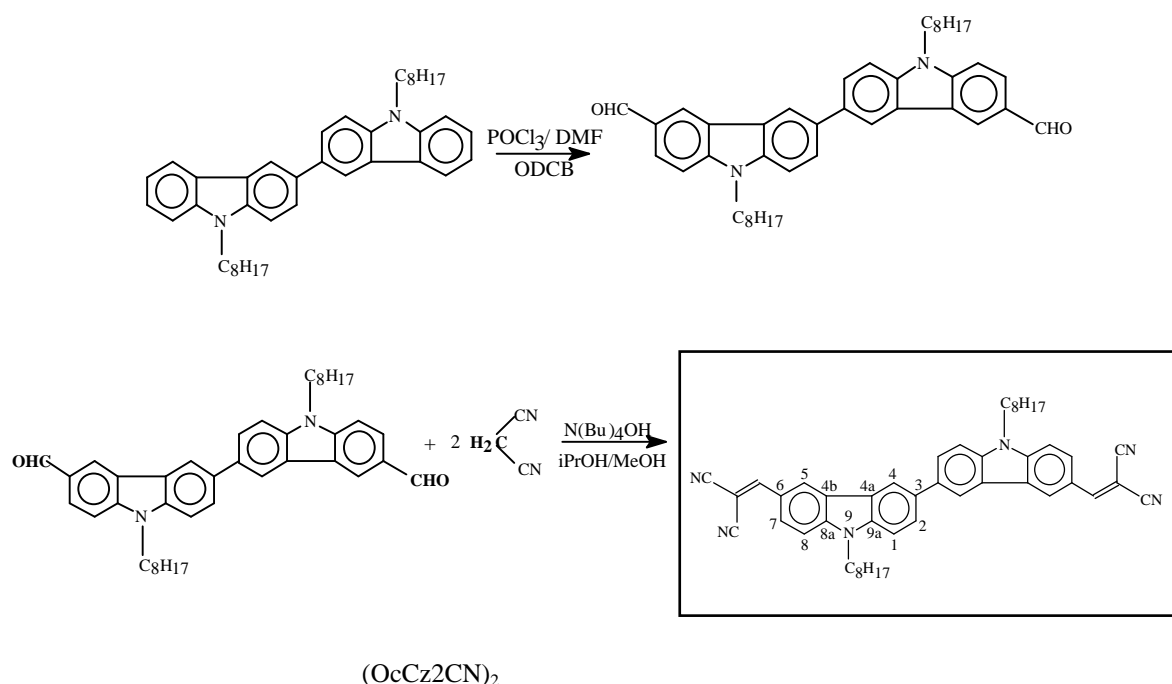


Figure II.27 : Synthèse chimique et structure moléculaire du composé (OcCz2CN)₂.

dicyanovinylène électroattracteur. Cet ICT est responsable de la couleur d'émission jaune de la molécule (décalage vers le rouge par rapport au dimère bleu non substitué) ;

- la rigidité moléculaire favorable à l'obtention de molécules à haute Tg (température de transition vitreuse; Tg égale à 82°C pour notre molécule).

Grâce à la voltampérométrie cyclique, le niveau HOMO (qui correspond au potentiel d'ionisation *IP*) de la molécule (OcCz2CN)₂ a été estimé à 5.7 eV. Le gap optique *E_g* a été déterminé à partir du spectre d'absorption (pied de pic) et la valeur trouvée est voisine de 2.4 eV (550 nm). Le niveau LUMO (affinité électronique *EA*) se déduit alors par la différence entre le niveau HOMO et le gap optique, soit 3.3 eV. Ce niveau LUMO est abaissé de 0.8 eV par rapport au niveau LUMO du cœur bicarbazyle non-substitué. L'introduction du groupement attracteur dicyanovinylène a donc conduit, d'une part à améliorer considérablement l'affinité électronique de la molécule et d'autre part à diminuer son gap de 0.8 eV par rapport à celui du bicarbazyle. Le niveau HOMO, quant à lui, n'est que peu affecté par la substitution car il demeure très proche de celui du cœur (5.7 eV pour le dérivé substitué contre 5.4 eV pour le bicarbazyle). Ainsi, la molécule (OcCz2CN)₂ présente-t-elle un caractère ambipolaire c'est-à-dire qu'elle se comporte à la fois comme un bon transporteur de

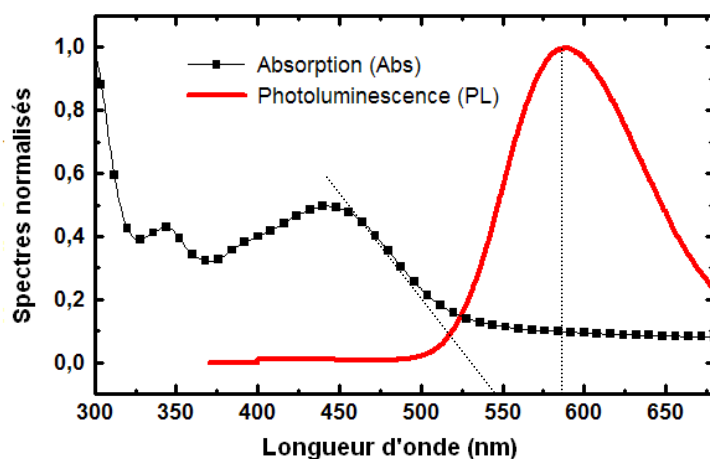


Figure II.28 : Spectres d'absorption et de photoluminescence du jaune carbazolique en film mince.

trous (lié à la présence du cœur donneur bicarbazyle) et un transporteur d'électrons satisfaisant (lié à la présence du groupe attracteur dicyanovinylène).

(OcCz2CN)₂ a aussi été caractérisé par spectroscopie d'absorption et d'émission (Figure II.28). Afin de s'affranchir des problèmes de polarités différentes entre les solvants, nous avons étudié les caractérisations des matériaux à l'état de couche mince, puisque c'est dans cet état physique qu'ils sont utilisés dans les OLEDs. A partir d'un film de 50 nm du composé sur lame de quartz, nous avons mesuré le spectre de PL à l'aide du spectrophotomètre flx-Xenius Safas avec une lampe Xenon 150 W. Le spectre d'absorption est obtenu en excitant le film dans les longueurs d'onde [300-700 nm], alors que le spectre de PL est obtenu en excitant le film autour du maximum d'absorption. Les spectres normalisés sont donnés en Figure II.28.

On observe une forte absorption centrée dans le bleu qui s'étend de 350 nm à 500 nm. On observe un pic à 450 nm qui correspond au maximum du transfert de charges au sein de la molécule. Cette absorption large est favorable au bon transfert d'énergie par Förster si le donneur (matrice) émet dans le bleu. L'émission, centrée sur 590 nm avec une grande largeur à mi-hauteur de 90 nm, correspond à une couleur jaune-orangée de coordonnées CIE ($x=0.51$; $y=0.47$). Les carbazoles émettent généralement entre le bleu et le vert, comme dans le cas du monomère (OcCz2CN) qui émet à 528 nm. On attribue ce décalage entre le monomère et le dimère substitué par le groupe dicyanovinylène à une longueur de la π -conjugaison supérieure dans le dimère.

3 – Résultats expérimentaux

(OcCz2CN)₂ est ainsi utilisé en tant qu'émetteur jaune en fine couche pure dans le DPVBi, matériau à émission bleue, et en tant que dopant « dispersé » dans la matrice de DPVBi. Nous avons comparé les résultats obtenus avec ces deux types de configurations et les avons confronté à ceux obtenus avec le Rubrène, molécule jaune de référence.

a) En dopage

Les études préliminaires obtenues avec ce jaune carbazolique ont été réalisées en dopage. Les matériaux organiques et la structure de l'OLED sont ceux utilisés dans le cas du Rubrène. La matrice DPVBi, car nous avons montré que la majorité des excitons s'y forme, est dopée par 1.4 et 3.3 % de (OcCz2CN)₂ respectivement. On présente en Figure II.29 la structure utilisée ainsi que les spectres d'EL normalisés obtenus en dopage.

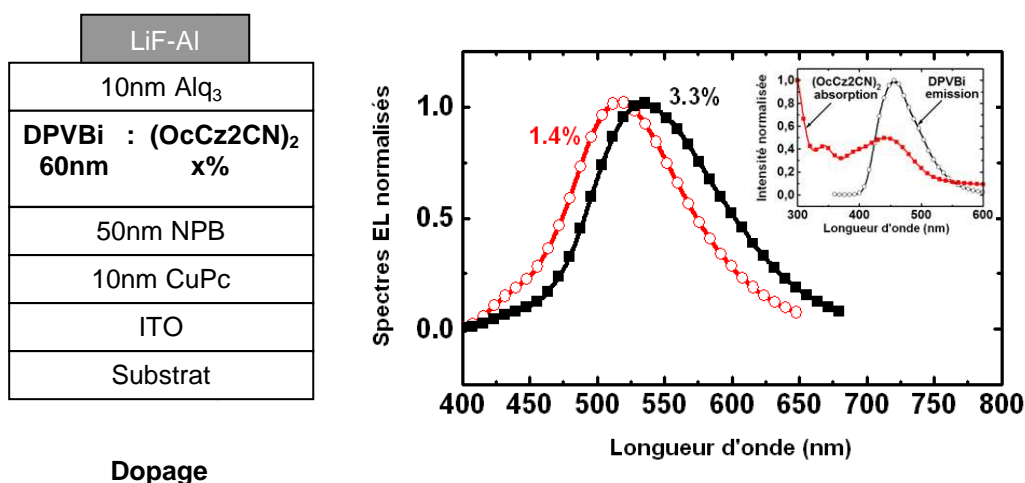


Figure II.29 : Structure de l'OLED et les spectres EL dans le cas du dopage.

Le recouvrement des spectres d'absorption du jaune carbazolique et de l'émission du DPVBi met en évidence un transfert de Förster efficace. Le spectre EL de l'OLED réalisée présente un pic situé autour de 520 nm avec un léger épaulement autour de 450 nm dû à l'émission du DPVBi. Les spectres EL obtenus ne correspondent pas à une combinaison du spectre PL du DPVBi et du spectre PL du (OcCz2CN)₂ car le maximum du spectre PL du (OcCz2CN)₂ est 580 nm. En effet, en mélangeant du bleu et du jaune, on s'attend à observer une couleur intermédiaire. Nous n'avons pas trouvé d'explication physico-chimique à cette différence des

spectres, cependant on peut supposer que lors de la co-évaporation de ces deux molécules, il peut se produire certains phénomènes que nous ne maîtrisons pas, comme la formation d'agrégats. En augmentant le taux de dopage, le spectre EL varie de 520 nm pour 1.4 % à 540 nm pour 3.3 %. Ce décalage spectral vers le rouge en fonction de la concentration peut être attribué à des phénomènes de polarisation [113] : sous faible dopage, les molécules sont suffisamment éloignées pour éviter une interaction entre elles. Pour un dopage plus élevé, elles sont alors de plus en plus proches les unes des autres et elles s'orientent différemment, ce qui peut modifier légèrement le spectre d'émission. Avec les données du Tableau II-4, on observe une décroissance du rendement quantique externe η_{ext} lorsque la concentration du (OcCz2CN)₂ augmente. On explique ceci par des phénomènes de quenching qui sont présents dès lors qu'on dépasse 1 % en dopage dans le cas des émetteurs fluorescents.

Tableau II-4 : Comparaisons des performances des OLEDs avec Rubrène ou (OcCz2CN)₂ dans le DPVBi, en dopage¹⁹.

	DPVBi (OcCz2CN) ₂ -doped		DPVBi rubrene-doped	undoped DPVBi
	(1.4%)	(3.3%)	(1.4 %)	
$\eta_{ext}(\%)$	0.4	0.3	2.5	2.8
$L (cd/m^2)$	127	113	780	500
CIE_x	0.31	0.37	0.46	0.17
CIE_y	0.51	0.54	0.50	0.15

En dopant le DPVBi avec le Rubrène à 1.4 %, le rendement quantique externe est six fois supérieur à celui de l'émetteur carbazolique. Rien de surprenant, puisque le Rubrène est choisi comme émetteur jaune de référence en raison de son excellent rendement de photoluminescence. On remarque également une différence en terme de luminance, qu'on explique de la même façon. L'émission obtenue dans le cas du Rubrène est un jaune avec les coordonnées chromatiques CIE (x=0.46; y=0.50). Il est connu que, dispersées dans une matrice, les molécules de Rubrène constituent des pièges pour les charges [110] et par conséquent des sites de recombinaison.

b) En fine couche

¹⁹ Les résultats obtenus sur le Rubrène en mode dopage dans le DPVBi sont extraits de la Réf [79].

Nous avons également testé ce nouveau matériau organique en fine couche. Il s'agit de la méthode que nous avons présentée au (C-) du présent chapitre. On a alors déposé 1nm d'épaisseur du dimère carbazolique dans la matrice DPVBi avant de faire varier sa position depuis l'interface NPB/DPVBi ($d = 0$ nm) sur une distance de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons singulets du DPVBi (~ 10 nm) [47] que nous verrons au chapitre III. La structure de l'OLED, ainsi que les spectres EL normalisés au maximum avec leurs coordonnées CIE correspondantes, sont illustrés en Figure II.30.

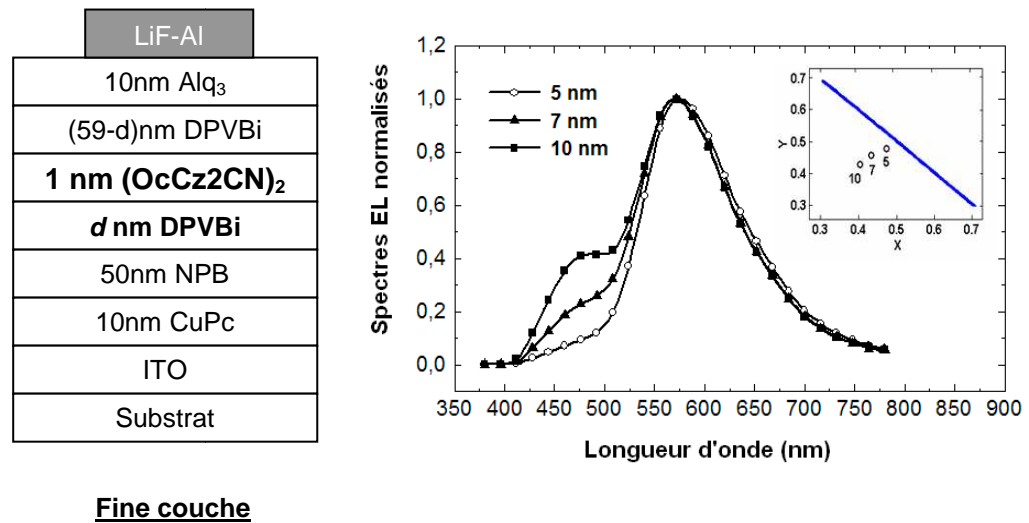


Figure II.30 : Structure de l'OLED et les spectres EL dans le cas de la fine couche.

Pour les différentes positions d (5, 7 et 10 nm) de la fine couche, les spectres sont constitués de deux pics : une émission dans le bleu (vers 456 nm) correspondant au DPVBi et une émission dans le jaune-orangé (vers 580 nm) correspondant à l'(OcCz2CN)₂. La présence de ces deux pics implique que les excitons ainsi formés ne sont pas des exciplexes ou des agrégats, comme dans le cas du dopage. Lorsque la fine couche est éloignée de la ZR NPB/DPVBi ($d > 5$ nm), la quantité de bleu relative au jaune augmente (voir Figure II.30). Ceci est dû à une plus grande quantité d'excitons « bleus » qui diffusent dans le DPVBi mais se désexcitent radiativement avant d'avoir atteint l'émetteur jaune.

Le diagramme CIE en insertion de la Figure II.30 montre la variation de la couleur du jaune ($x=0.47$; $y=0.48$) pour $d = 5$ nm à un blanc-jaune ($x=0.40$; $y=0.43$) pour $d = 10$ nm avec un point intermédiaire ($x=0.43$; $y=0.46$) pour $d = 7$ nm. Pour des problèmes techniques dus au dégagement d'impuretés dans le bâti lors de l'évaporation du matériau carbazolique, nous n'avons pas été en mesure de multiplier les essais et nous n'avons pu atteindre le blanc pur de

coordonnées idéales ($x=0.33$; $y=0.33$). Cependant il apparaît clairement une convergence vers le blanc en fonction de la position d . On obtient finalement une OLED blanche « Warm White » (proche de l'*illuminant standard A* ($x=0.45$; $y=0.41$) de coordonnées chromatiques ($x=0.40$; $y=0.43$) avec une luminance $L = 932 \text{ cd/m}^2$ à 60 mA/cm^2 et un rendement quantique externe $\eta_{ext} = 0.7 \%$ à 33 mA/cm^2 . La valeur du CRI de cette OLED blanche vaut 74.

Le Tableau II-5 montre les performances des OLEDs à base de [1nm] de Rubrène et à base de [1nm] d'(OcCz2CN)₂ pour comparaison. Le rendement quantique externe, la luminance (à 60 mA/cm^2) ainsi que les coordonnées CIE sont les caractéristiques retenues.

Tableau II-5 : Comparaisons des performances des OLEDs avec [1nm] de Rubrène ou [1 nm] d'(OcCz2CN)₂ dans le DPVBi, en fine couche.

d (nm)	$\eta_{ext} (\%)$		$L (\text{cd/m}^2)$		$CIE (x,y)$	
	(OcCz2CN) ₂	rubrène	(OcCz2CN) ₂	rubrène	(OcCz2CN) ₂	rubrène
0 ^a	0.3	1.2	366	1600	(0.51,0.47)	(0.51,0.48)
5	1.0	2.6	1347	4067	(0.47,0.48)	(0.41,0.43)
7	0.7	n.d.	980	n.d.	(0.43,0.46)	n.d.
10	0.7	2.0	932	1700	(0.40,0.43)	(0.25,0.23)

n.d. : non déterminé.

^a : (OcCz2CN)₂ à l'interface NPB/DPVBi.

Quelle que soit la position de la couche émettrice, le rendement ainsi que la luminance sont plus importants dans le cas du Rubrène. Quand d augmente, on observe dans les deux cas une variation de la couleur du jaune au blanc ou au blanc bleuté pour le (OcCz2CN)₂ ou le Rubrène respectivement. A l'interface $d = 0 \text{ nm}$, les coordonnées CIE similaires des deux structures montrent une émission purement jaune, car dans ce cas (i) le transfert d'énergie par Förster est maximal (ii) il se produit des recombinaisons directes dans la fine couche. En passant de $d = 0 \text{ nm}$ à $d = 10 \text{ nm}$, les variations des coordonnées chromatiques depuis le jaune valent $\Delta x = 0.11$ et $\Delta y = 0.04$ avec [1 nm] d'(OcCz2CN)₂ et valent $\Delta x = 0.26$ et $\Delta y = 0.25$ avec [1 nm] de Rubrène. Les variations moins importantes observées dans le cas du jaune carbazolique s'expliquent par un meilleur transfert par Förster lui-même dû à un meilleur recouvrement spectral entre le spectre d'absorption de l'(OcCz2CN)₂ et le spectre d'émission du DPVBi.

En conclusion de cette partie, à partir d'un nouvel émetteur jaune carbazolique, nous avons bien démontré l'objectif fixé au début, consistant à mélanger du bleu et du jaune pour aboutir au blanc, avec une comparaison des deux matériaux Rubrène et (OuCz2CN)₂ et des deux techniques dopage et en fine couche. Il est alors possible d'obtenir des couleurs variant du jaune à un blanc « chaud » de coordonnées chromatiques proches de celles de l'illuminant A. Les rendements obtenus dans ce matériau carbazolique sont globalement moins bons que ceux du Rubrène, émetteur jaune par excellence.

F – Conclusion

En résumé de cette première étude, nous avons utilisé une fine couche émettrice jaune incorporée dans une matrice émettrice bleue pour démontrer que l'on pouvait contrôler la couleur d'émission avec précision, y compris obtenir un blanc très pur.

Nous avons d'abord optimisé l'épaisseur de la couche de Rubrène, et nous avons démontré que de bons résultats étaient atteints lorsque celle-ci était de l'ordre de la monocouche, à savoir 1nm environ essentiellement à cause des problèmes de quenching. Après la phase d'optimisation de l'épaisseur de Rubrène, par la technique du delta-doping, nous l'avons utilisé comme émetteur jaune en fine couche pour le contrôle de la couleur d'émission de l'OLED. La variation de sa position (dans le NPB et dans le DPVBi) depuis la zone de recombinaison NPB/DPVBi a permis l'obtention d'une couleur variant du bleu au jaune en passant par une OLED blanche de coordonnées chromatiques idéales ($x=0.33$; $y=0.32$) et d'un CRI de 74 pour un rendement quantique proche de 2 %. Enfin ces résultats ont été comparés à ceux obtenus par la technique de dopage de la matrice (NPB et DPVBi) par le Rubrène. Bien que les rendements obtenus soient meilleurs par la technique de dopage, le contrôle de la couleur n'est pas aussi facilement réalisable que par la technique du delta-doping, utilisant une fine couche d'émetteur comme « curseur chromatique ».

Un nouvel émetteur jaune à base de carbazole (OcCz2CN)₂ a été utilisé aussi dans deux structures d'OLED différentes dopée et non-dopée. Nous avons montré que comme dans le cas du Rubrène, il est possible de contrôler la couleur d'émission du dispositif non-dopé à partir d'une configuration utilisant une fine couche de matériau carbazolique dans une matrice bleue. Nous avons alors obtenu des émissions bleues, jaunes et une lumière blanche « Warm White » de coordonnées chromatiques proches de celles de l'illuminant A. La comparaison des performances des OLEDs à base de (OcCz2CN)₂ avec celles des dispositifs à base de Rubrène, molécule à rendement de fluorescence de référence, montre que les premières sont quatre fois inférieures à ces dernières.

Enfin pour aboutir à une **OLED blanche efficace** (ce qui n'est pas l'objectif premier de cette thèse) en termes de rendement quantique et de luminance, il faudrait faire appel :

- aux émetteurs **phosphorescents**. Avec ce type de matériau, on peut augmenter d'un facteur 4 le rendement quantique externe (avec un rendement quantique interne de 100 % possible [114]).
- au **dopage** d'une couche d'épaisseur optimisée à l'ordre de la **longueur de diffusion des excitons** (singulets dans le cas d'une OLED fluorescente et triplets dans le cas d'une OLED phosphorescente).
- à des **couches de transport dopées n et p** [115], comme il a été démontré par l'équipe de K. Leo, pour atteindre une WOLED performante de 60 lm/W (avec un rendement quantique externe de 20 %)

En combinant ainsi les deux moyens dopage et phosphorescents, on arrive à améliorer le rendement lumineux et le rendement quantique.

Nous proposons de développer quelque peu l'aspect émetteurs phosphorescents dans nos perspectives, au travers d'expériences préliminaires.

G – Perspectives

1 – OLED phosphorescente (PHOLED) RVB

Pour réaliser une OLED blanche efficace, en terme de rendement quantique, il est primordial d'utiliser des matériaux phosphorescents. Dans le domaine de l'électroluminescence organique, les organo-métalliques, utilisant les métaux lourds comme le platine ou l'iridium, sont les plus employés pour leur transfert de charge entre le métal et les ligands (organiques). Dans ce type de composé, l'exciton formé peut être localisé soit entièrement sur le ligand (exemple du PtOEP), soit l'exciton est réparti entre le métal (trou) et le ligand (électron). Dans ce dernier cas, on parle de « exciton MLCT » (*Metal to Ligand Charge Transfer*).

Par conséquent, après l'obtention du blanc avec une molécule fluorescente, en vue d'améliorer le rendement quantique et le CRI, nous avons utilisé deux phosphorescents en fines « couches » (d'épaisseur 0.2 nm) dans la matrice CBP²⁰ : un émetteur rouge Ir(btp)₂ (acac), et un émetteur vert Ir(ppy)₃, tous les deux à base d'iridium (III). L'émetteur bleu utilisé est le NPB car il permet aussi le transport des trous. Ainsi on obtient une structure d'OLED RVB représentée en Figure II.31.

L'épaisseur des émetteurs phosphorescents a été choisie dans la limite inférieure de notre balance à quartz, qui est donc de 0.2 nm.

Le spectre EL obtenu montre une composition en bleu – vert – rouge qu'on attribue à NPB, Ir(ppy)₃, Ir(btp)₂ (acac) respectivement. L'étude plus approfondie de l'interface NPB/CBP sera développée au chapitre III. Dans la matrice CBP, le transfert de type **Dexter** des triplets du CBP aux triplets des deux phosphorescents permet alors d'obtenir des photons verts et rouges. Il peut aussi se produire des recombinaisons directes dans ces molécules phosphorescentes.

Nous avons obtenu pour l'OLED **V/4CBP/R** (soit 0.2 nm d'Ir(ppy)₃/ 4 nm de CBP/ 0.2 nm d'Ir(btp)₂) un faible rendement quantique externe de 1 %, avec des coordonnées chromatiques (0.32; 0.42) correspondant à un blanc tirant sur le vert et une luminance autour de 1400 cd/m².

²⁰ Le CBP (Carbazol Bi-Phenyl) est un matériau à grand gap (3.1eV) et possède un caractère ambipolaire. Il est souvent choisi comme matrice pour les dopants phosphorescents.

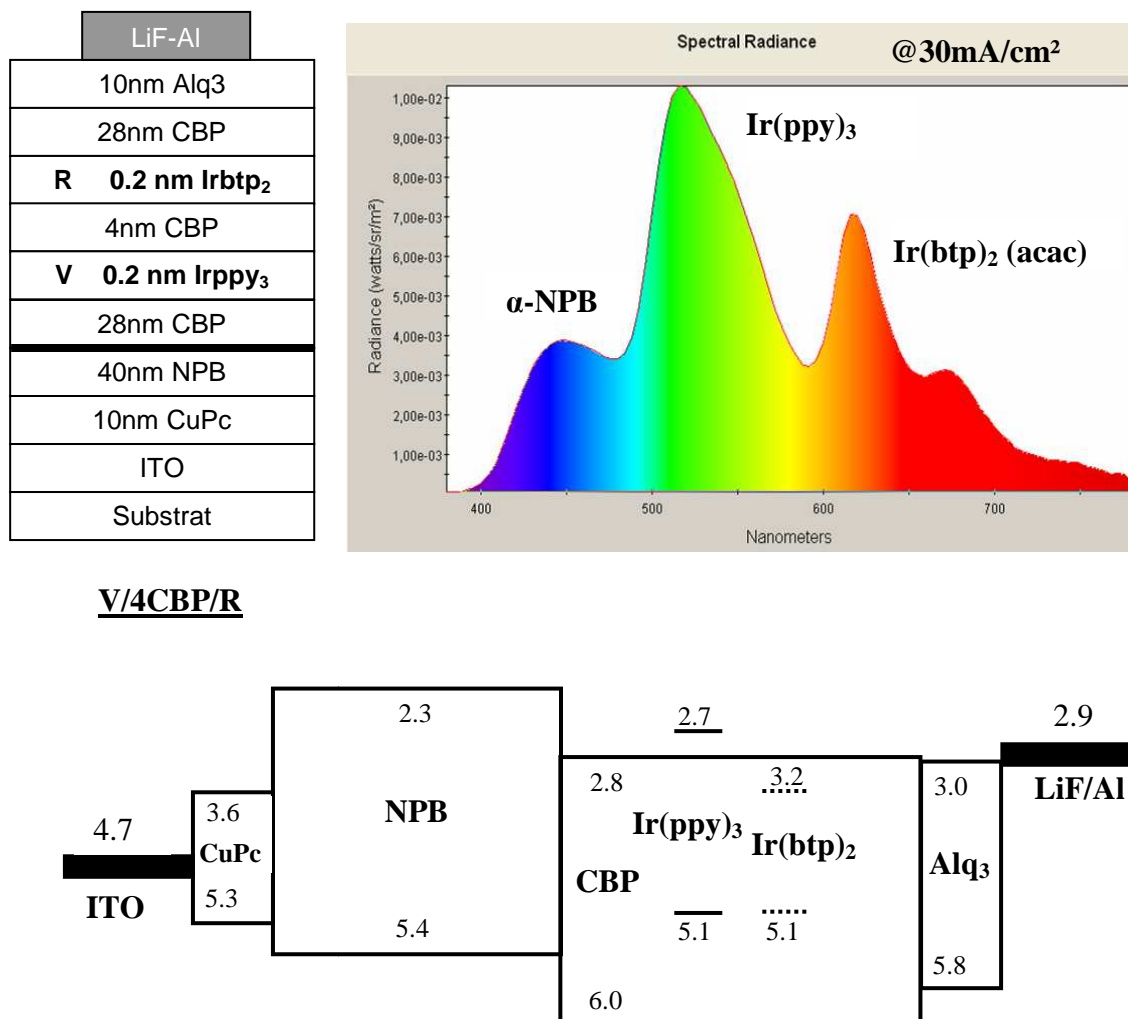


Figure II.31 : Structure, diagramme énergétique et spectre d'EL d'une OLED RVB à base de deux émetteurs phosphorescents et d'un émetteur fluorescent.

Ce rendement faible peut être attribué à la faible concentration en phosphorescent utilisée ainsi qu'à un transfert peu efficace du NPB lié à son faible rendement de luminescence. Des taux de dopage plus importants dans une matrice de DPVBi devraient conduire à de meilleures performances.

Nous avons varié quelques paramètres de ces deux phosphorescents. Les résultats sont résumés au Tableau II-6. Lorsque l'Ir(ppy)₃ et l'Ir(btp)₂ sont juxtaposés (V/R), le transfert d'énergie efficace des triplets de l'Ir(ppy)₃ vers les triplets de l'Ir(btp)₂ donne une couleur décalée vers le rouge avec des coordonnées CIE (x=0.39; y=0.34).

Tableau II-6 : Récapitulatif sur l'effet de la position des dopants phosphorescents.

OLED	V/4CBP/R	V/R
$U_T(V)$	7.8-7.6	8.8-8.8
$\eta_{ext}(\%)$	0.94-1.05	0.47-0.49
CIE (x ;y)	0.32; 0.42	0.39; 0.34
Couleur	Blanc-vert	Blanc-rouge
$L @ 60mA/cm^2$	1276-1405	419-430

2 – Pour aller plus loin...

Après ces résultats préliminaires, nous avons envisagé la réalisation d'une WOLED phosphorescente (2 émetteurs phosphorescents).

La structure envisagée était la suivante : ITO/NPB/**B**/CBP/**R**/**V**/CBP/Alq₃/LiF/Al, où **B** est un émetteur fluorescent bleu, **R** est un dopant phosphorescent rouge et **V** est un dopant phosphorescent vert respectivement. Nous ne sommes pas allés plus loin dans ces travaux, car les idées de nos perspectives ont été publiées (dans *Nature*) au moment de la préparation des manipulations : il ne nous a pas semblé opportun de continuer sur la même voie étant donné les résultats remarquables présentés dans ce papier.

En Avril 2006, l'équipe de Forrest a en effet conçu une architecture WOLED dopée par 2 phosphorescents rouge et vert dans la matrice CBP [82]. Le bleu est une couche de BCzVBi placé de part et d'autre des zones de recombinaison. La structure ainsi que les performances obtenues sont données ci-dessous.

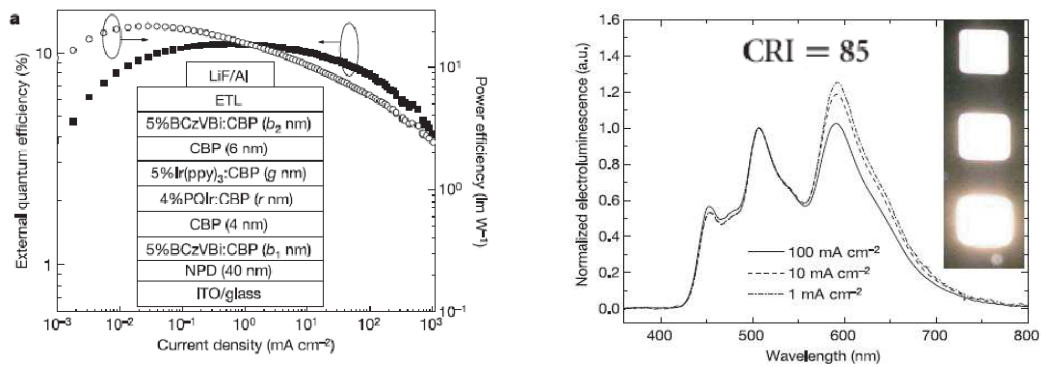


Figure II.32 : Structure de la WOLED et rendements à gauche, et spectre EL en fonction du courant à droite. Ces informations sont issues de la référence [82].

Plus récemment, cette même équipe a proposé une WOLED 100 % phosphorescente RVB mais dans 3 matrices différentes constituées de TCTA, mCP et UGH2 pour les émetteurs PQIr, Ir(ppy)₃ et FIr₆ respectivement [73].

Nous avons exposé les résultats préliminaires concernant les performances d'une OLED blanche à base de deux émetteurs phosphorescents vert et rouge et d'un émetteur fluorescent bleu. Les résultats de l'équipe de Forrest à Princeton, concernant ce type de PHOLED, montrent que la disposition des différentes couches phosphorescentes dans la matrice ne peut être choisie de manière arbitraire ; il faut placer les dopants phosphorescents en fonction de l'endroit où les excitons triplets de la matrice ont le plus de chance d'y parvenir. L'élément central permettant d'optimiser à la fois la couleur et l'efficacité de l'OLED blanche est **la connaissance des longueurs de diffusion des excitons triplets de la matrice** (CBP par exemple).

Dans ce qui suit, nous présenterons plus en détails le comportement des excitons dans le cas de l'OLED fluorescente à base de Rubrène, l'objectif étant d'estimer la longueur de diffusion des excitons singulets à la fois dans le NPB et dans le DPVBi. Nous nous intéresserons ensuite au cas des excitons triplets du CBP en proposant une méthode de mesure rigoureuse tenant compte en particulier des effets de microcavité dans l'OLED.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DIFFUSION DES EXCITONS SINGULETS ET TRIPLETS

Chapitre III : Etude de la diffusion des excitons singulets et triplets

A – Introduction

Bien que les performances des OLEDs soient en partie (et même très directement dans le cas des diodes phosphorescentes comme celles de Sun *et al.* [82]) liées à la diffusion des excitons, il y a encore peu de recherches dans ce domaine [24, 74, 116-119] à cause de la difficulté à mesurer expérimentalement la distribution des excitons dans les diodes organiques en fonctionnement.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré comment on pouvait contrôler la couleur d'émission d'une OLED à base d'émetteurs fluorescents. Chaque photon provient soit des recombinaisons directes dans la couche émettrice, soit de la diffusion des excitons, c'est-à-dire qu'un exciton transfère son énergie de molécule en molécule sur une longueur donnée jusqu'à atteindre une molécule luminescente. Selon le type d'exciton considéré (singulet ou triplet), cette longueur est différente (due à la différence de durée de vie entre les deux types d'excitons) et les mécanismes de transfert d'énergie mis en jeu entre la matrice et le dopant sont différents.

Dans ce qui suit, nous allons présenter la théorie sur la diffusion des excitons et proposer des solutions aux équations de diffusion dans un cas simplifié. Nous nous intéresserons d'abord au cas simple de la diffusion des excitons singulets dans les matrices NPB et DPVBi en déterminant leurs longueurs de diffusion, avant de décrire les résultats obtenus sur une structure optimisée permettant la détermination de la diffusion des excitons triplets de la matrice CBP.

B – Théorie

Nous présentons ici la théorie sur la diffusion des particules dans un milieu continu. Les équations résultant de cette théorie nous permettront de calculer les longueurs de diffusion des excitons.

1 – Diffusion « simple » (cas des singulets)

Dans un premier temps, nous ne tenons pas compte des interactions entre les particules.

Description du problème :

Considérons un système de particules (excitons par exemple), qui diffusent en dimension 3 sur un espace continu avec un coefficient de diffusion D constant. On note $n(x,t)$ leur densité selon l'axe x et à l'instant t . Ces particules sont générées dans le plan $x = 0$ (voir Figure III.1) à un taux constant noté G (pour $x > 0$), uniforme selon les directions y et z . On introduit un taux de pertes n/τ , qui regroupe tous les phénomènes faisant intervenir un seul exciton (désexcitation radiative, desexcitation non-radiative, annihilation par les polarons et plus généralement tous les processus de type « quenching ») conduisant à une diminution de la densité des excitons.

L'équation régissant l'évolution de leur densité $n(x,t)$ s'écrit :

$$\boxed{\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{n(x,t)}{\tau}} \quad (1)$$

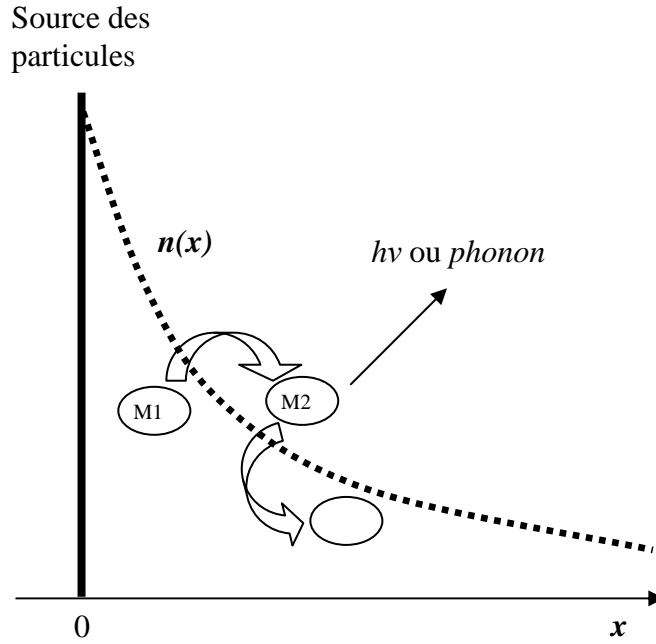


Figure III.1 : Diffusion des particules dans un espace continu.

On s'intéresse seulement au demi-espace $x > 0$, même si les particules peuvent très bien passer de l'autre côté du plan $x = 0$. Aussi suppose-t-on une symétrie du système par rapport à ce plan.

On s'intéresse au cas stationnaire, soit $\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = 0$, et on cherche la longueur de diffusion selon l'axe x , *ie.* la dimension typique dans cette direction.

Résolution de (1) dans le cas 1D :

Dans le cas stationnaire et en considérant le cas unidimensionnel, selon la direction x , l'équation (1) devient :

$$\frac{d^2 n(x)}{dx^2} - a^2 n(x) = 0 \quad \text{avec} \quad a = \sqrt{\frac{1}{D\tau}} \quad (2)$$

dont la solution est de la forme : $n(x) = Ae^{ax} + Be^{-ax}$

Les particules finissent par disparaître et $n(x)$ tend vers 0 à l'infini, donc $A = 0$. La deuxième constante B est déterminée à partir de la condition au bord G . En régime stationnaire, le

nombre de particules créées par unité de temps est égal à celui des particules qui disparaissent, soit :

$$G = \int_0^{\infty} \frac{n(x)}{\tau} dx$$

Ce qui conduit à $G = \frac{B}{a\tau}$, soit à :

$$n(x) = a\tau G e^{-ax} = G \sqrt{\frac{\tau}{D}} e^{-x\sqrt{\frac{1}{D\tau}}} \quad (3)$$

A une dimension et dans le cas stationnaire, la longueur de diffusion définie par le fait que pour $x = L_d$, $n(x) = G \sqrt{\frac{\tau}{D}} / e$, vaut donc :

$$L_d = \sqrt{D\tau}$$

Pour la résolution tridimensionnelle, il faut ajouter au modèle précédent des pertes dues à la diffusion des particules dans les autres directions y et z.

2 – Diffusion « avec interactions » (cas des triplets)

Pour un modèle plus complet, il faut tenir compte des annihilations entre les particules. Dans notre cas, il s'agit des annihilations triplet-triplet ($T1+T1 \rightarrow T1+S0$ ou $S1+S0$) de taux ($1/\tau_{TT}$). Il faut alors ajouter le terme des pertes dans l'équation de diffusion (1) qui devient :

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{n(x,t)}{\tau} - \frac{n^2(x,t)}{\tau_{TT}} \quad (4)$$

où $1/\tau$ représente les processus de désexcitation des excitons triplets impliquant seulement un exciton triplet. Le terme en n^2 provient du fait qu'il faut 2 particules pour avoir annihilation. En se plaçant toujours en mode stationnaire et à une dimension, cette équation a la forme :

$$\frac{d^2 n(x)}{dx^2} - a^2 n(x) - b n^2(x) = 0 \quad (5)$$

Avec : $a = \sqrt{\frac{1}{D\tau}}$ et $b = \sqrt{\frac{1}{D\tau_{IT}}}$

De manière générale, la solution exacte de l'équation (5) est une fonction elliptique de Weierstrass. Mais dans ce cas particulier, il existe une solution exacte relativement simple. La résolution part de l'intégrale du mouvement ci-dessous, obtenue en multipliant l'équation (5) par $2dn/dx$ et en intégrant une fois :

$$\left(\frac{dn(x)}{dx}\right)^2 - a^2 n^2(x) - \frac{2b}{3} n^3(x) = c \quad (6)$$

où c est un réel. A l'infini, la densité de particules s'annule, et donc sa dérivée dn/dx aussi, ce qui conduit à $c = 0$. L'équation (6) se réécrit :

$$\frac{dn}{dx} = -n \sqrt{a^2 + \frac{2b}{3}n}$$

Le choix du signe (-) est dû à une densité de particules n nécessairement positive ainsi que la racine carrée, et à la dérivée de n par rapport à x qui est négative puisque la source se trouve en $x=0$. Ensuite il faut séparer les variables :

$$\int^{n(x)} \frac{dn}{n \sqrt{a^2 + \frac{2b}{3}n}} = -\int^x dx - d$$

où d est une constante d'intégration. En effectuant le changement de variable $u^2 = a^2 + \frac{2b}{3}n$,

le terme de gauche devient :

$$\int \frac{6u}{3(u^2 - a^2)u} du = 2 \int \frac{du}{u^2 - a^2} = -\frac{1}{a} \ln \left| \frac{a+u}{a-u} \right|$$

Et l'équation complète s'écrit alors :

$$\frac{1}{a} \ln \left| \frac{a + \sqrt{a^2 + \frac{2b}{3}n}}{a - \sqrt{a^2 + \frac{2b}{3}n}} \right| = x + d$$

On constate que d est nécessairement positif. Cherchons alors la densité n des particules en fonction de la position x :

$$\frac{\sqrt{a^2 + \frac{2b}{3}n} + a}{\sqrt{a^2 + \frac{2b}{3}n} - a} = e^{a(x+d)}$$

$$\sqrt{a^2 + \frac{2b}{3}n}(e^{a(x+d)} - 1) = a(e^{a(x+d)} + 1)$$

$$a^2 + \frac{2b}{3}n(x) = a^2 \left(\frac{e^{a(x+d)} + 1}{e^{a(x+d)} - 1} \right)^2$$

$$n(x) = \frac{a^2}{\frac{2b}{3}} \left[\left(\frac{e^{a(x+d)} + 1}{e^{a(x+d)} - 1} \right)^2 - 1 \right]$$

Soit au final :

$$n(x) = \frac{6a^2}{b} \frac{e^{a(x+d)}}{(e^{a(x+d)} - 1)^2} \quad (7)$$

Avec : $a = \sqrt{\frac{1}{D\tau}}$ et $b = \sqrt{\frac{1}{D\tau_{TT}}}$

On retrouve bien que n s'annule à l'infini. La seule distance typique ici est d qui se déduit en égalisant la génération et la disparition des particules, comme précédemment :

$$G = \int_0^\infty \left[\frac{n(x)}{\tau} + \frac{n^2(x)}{\tau_{TT}} \right] dx$$

$$G = \frac{6a^2}{b\tau} \int_0^\infty \frac{e^{a(x+d)}}{(e^{a(x+d)} - 1)^2} dx + \frac{36a^4}{b^2\tau_{TT}} \int_0^\infty \frac{e^{2a(x+d)}}{(e^{a(x+d)} - 1)^4} dx \quad (8)$$

Considérons la première intégrale avec le changement de variable $u = e^{a(x+d)}$:

$$\int_0^\infty \frac{e^{a(x+d)}}{(e^{a(x+d)} - 1)^2} dx = \frac{1}{a} \int_{e^{ad}}^\infty \frac{1}{(u-1)^2} du = \frac{1}{a} \left[-\frac{1}{u-1} \right]_{e^{ad}}^\infty$$

Avec ce même changement de variable, la deuxième intégrale de l'équation (8) s'écrit :

$$\int_0^\infty \frac{e^{2a(x+d)}}{(e^{a(x+d)} - 1)^4} dx = \frac{1}{a} \int_0^\infty \frac{u}{(u-1)^4} du$$

En utilisant la relation suivante :

$$\frac{u}{(u-1)^4} = \frac{u-1}{(u-1)^4} + \frac{1}{(u-1)^4}$$

L'intégrale se calcule :

$$\frac{1}{a} \int_0^\infty \frac{u}{(u-1)^4} du = \frac{1}{a} \left[-\frac{1}{3(u-1)^3} \right]_{e^{ad}}^\infty + \frac{1}{a} \left[-\frac{1}{2(u-1)^2} \right]_{e^{ad}}^\infty = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{2(e^{ad}-1)^2} + \frac{1}{3(e^{ad}-1)^3} \right)$$

L'expression finale de G en fonction de d est alors :

$$G(d) = \frac{6a}{b\tau} \frac{1}{e^{ad}-1} + \frac{36a^3}{b^2\tau_{TT}} \left(\frac{1}{2(e^{ad}-1)^2} + \frac{1}{3(e^{ad}-1)^3} \right) \quad (9)$$

Connaissant a , b et G , il est donc possible de connaître complètement la densité des excitons $n(x)$ et donc la longueur de diffusion théorique des excitons.

A titre d'information, voici (Figure III.2) les résultats de la simulation correspondant au modèle non linéaire, où g est un paramètre sans dimension proportionnel au terme de la source G , défini par :

$$g = \frac{G}{D \cdot n_0 / d_T} \quad \text{avec :} \quad n_0 = \frac{\tau_{TT}}{\tau_T}$$

où d_T est la longueur de diffusion en l'absence des annihilations T-T, n_0 est la densité caractéristique des excitons.

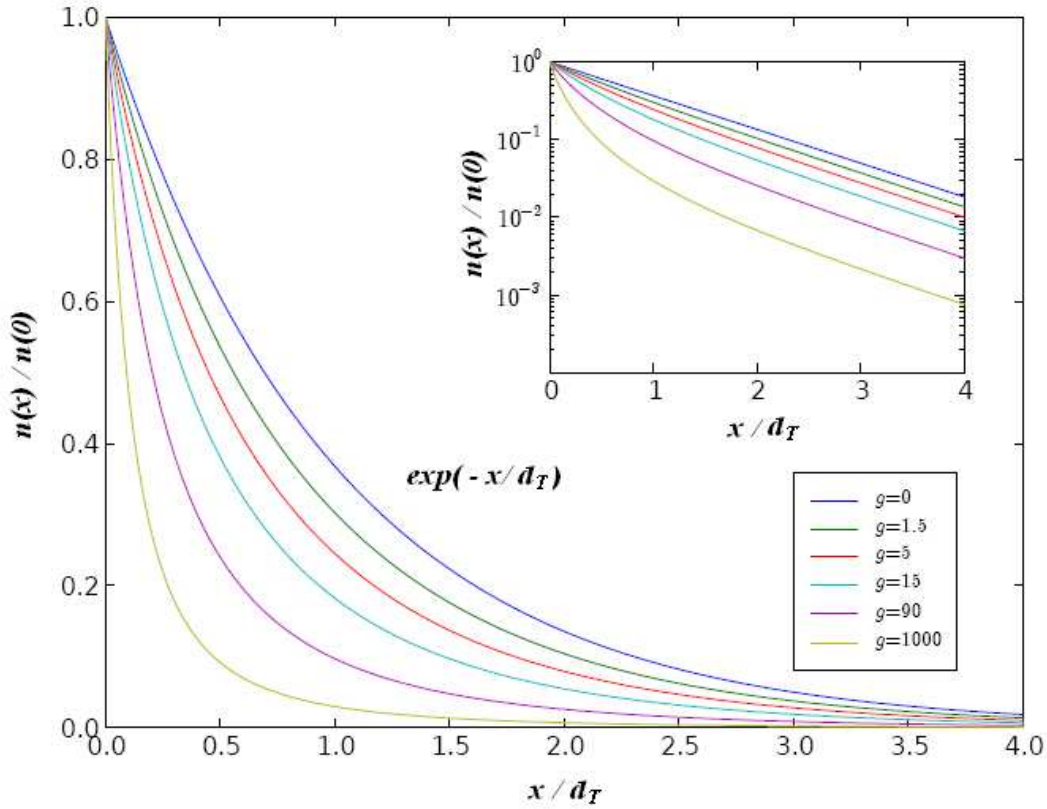


Figure III.2 : Influence du paramètre de la source g sur la diffusion des excitons.

NB : Ce modèle théorique a été développé par E. Tutis dans le cadre d'un séjour au laboratoire LPL (en mai 2008). Pour plus de précisions concernant ce modèle, voir la référence [120].

Conclusion :

Une première approche sur la diffusion des singulets a permis, en négligeant l'interaction entre les particules, d'aboutir à une relation simple pour la détermination de la longueur de diffusion.

En revanche, pour l'étude de la diffusion des excitons triplets, une version plus complète est nécessaire. La conséquence directe est la complexité de la solution de l'équation de diffusion obtenue en considérant les annihilations entre les particules.

D'après la Figure III.2 augmenter g revient à augmenter la densité des excitons, et donc l'importance de l'annihilation T-T. On observe dans cette figure que si on « fitte » par une simple exponentielle dans le cas non linéaire, on sous-estime la valeur de L_d .

Dans la suite, nous n'utiliserons pas ce modèle complet. En effet, on verra par la suite que les résultats expérimentaux obtenus sont trop dispersés pour pouvoir obtenir des paramètres fiables par ajustement avec ce modèle complexe. En revanche, on introduit la notion de longueur de diffusion effective L_{eff} des excitons obtenue en faisant un simple « fit » exponentiel sur la densité des excitons. On a alors une dépendance de L_{eff} avec le paramètre g et donc, avec ce qui nous intéresse ici, la densité de courant J . Dans la suite du manuscrit, nous garderons la notation de L_d , mais rappelons qu'il s'agit en fait de L_{eff} pour ce qui concerne les excitons triplets.

C – Mesure de la longueur de diffusion des excitons singulets (L_d) du NPB et du DPVBi

Nous allons nous intéresser dans un premier temps à la diffusion des excitons singulets. Nous allons présenter la structure de l'OLED ainsi que les résultats expérimentaux obtenus. Plus particulièrement, on cherche à déterminer à partir des spectres d'EL la longueur de diffusion des excitons singulets du NPB et du DPVBi respectivement.

1 – Structure de l'OLED et méthode utilisée

Pour mesurer la longueur de diffusion des excitons singulets du NPB et du DPVBi, on utilise dans une structure standard d'OLED présentée en Figure III.3 :

- une matrice dans laquelle les excitons vont diffuser : le NPB **ou** le DPVBi ;
- une fine couche non dopée, « détectrice » d'excitons singulets : le Rubrène.

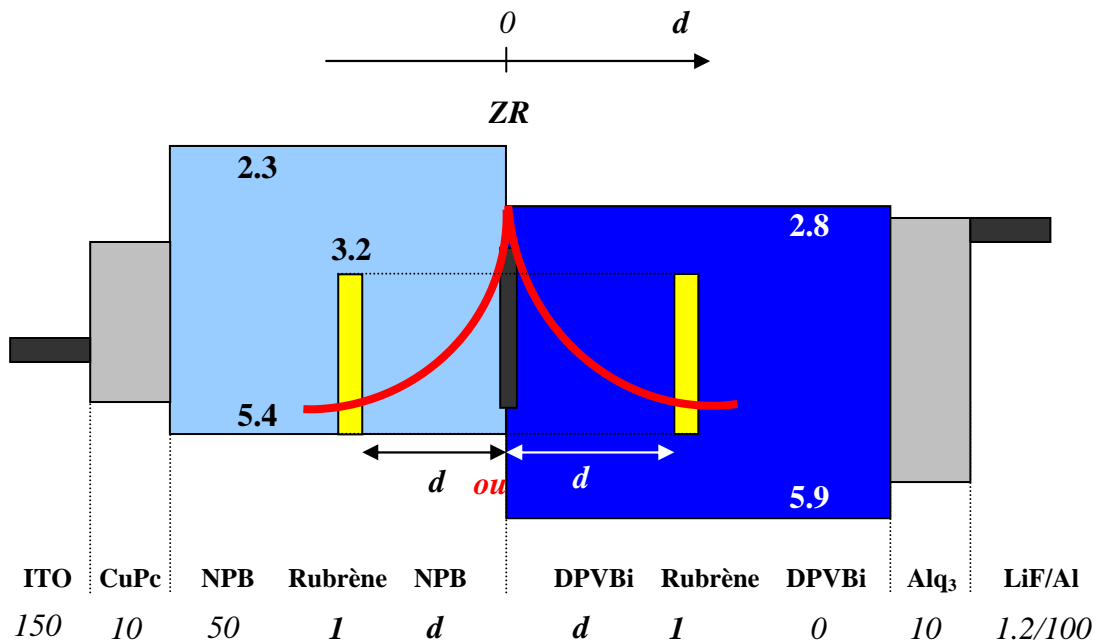


Figure III.3 : Structure de l'OLED utilisée pour la détection des excitons singulets. Les épaisseurs des couches sont en nanomètres. NB : la couche de Rubrène est placée soit à $d < 0$ soit à $d > 0$, jamais les deux.

Les matériaux constituant l'OLED sont ceux déjà cités dans le chapitre précédent. Les deux structures finales sont donc les suivantes :

- substrat de verre recouvert de 150 nm d'ITO/ 10 CuPc/ (50-d) NPB/ **1 Rubrène/ d NPB**/ 60 DPVBi/ 10 Alq₃/ 1.2 LiF/ 100 Al ;
- substrat de verre recouvert de 150 nm d'ITO/ 10 CuPc/ 50 NPB/ **d DPVBi/ 1Rubrène**/ (60-d) DPVBi/ 10 Alq₃/ 1.2 LiF/ 100 Al

où les dimensions sont en nanomètres.

Comme nous l'avons déjà dit, cette structure d'OLED présente principalement une seule zone de recombinaison (ZR) ; il s'agit de l'interface NPB/DPVBi. On s'attend donc à observer une diffusion des excitons de part et d'autre de l'interface NPB/DPVBi, avec une émission plus importante du côté DPVBi.

Nous avons déjà montré les comportements des champs optiques à la fois du bleu et du jaune dans le chapitre précédent (voir Figure II.10). Le champ correspondant à l'émission jaune varie très peu (< 20 %) et peut être considéré comme constant sur environ ± 20 nm autour de la ZR NPB/DPVBi.

La méthode que nous avons utilisée pour estimer la longueur de diffusion consiste à mesurer le spectre d'EL de l'OLED pour différentes positions de la fine couche de Rubrène et d'extraire la proportion de l'émission du Rubrène.

2 – Résultats expérimentaux et discussion

a) Détermination de L_d

Il apparaît dans nos composants qu'après formation des excitons à l'interface NPB/DPVBi, les excitons diffusent de part et d'autre de cette interface avant de se désexciter radiativement ou non dans le NPB ou le DPVBi, ou bien se désexciter dans la couche de l'émetteur jaune Rubrène placée à une distance d de la zone de recombinaison.

On considère alors que la diffusion des excitons est directement liée à la quantité de lumière jaune émise par l'OLED. On représente dans la Figure III.4 l'intensité relative de Rubrène, dans le NPB ($d < 0$) et dans le DPVBi ($d > 0$), définie par la relation²¹ [121] :

$$I_{\text{Rubrène}} = \frac{\text{Intensité Jaune}}{\text{Intensité Jaune} + \text{Intensité Bleu}}$$

où $I_{\text{Rubrène}}$ est normalisé par rapport au nombre total d'excitons.

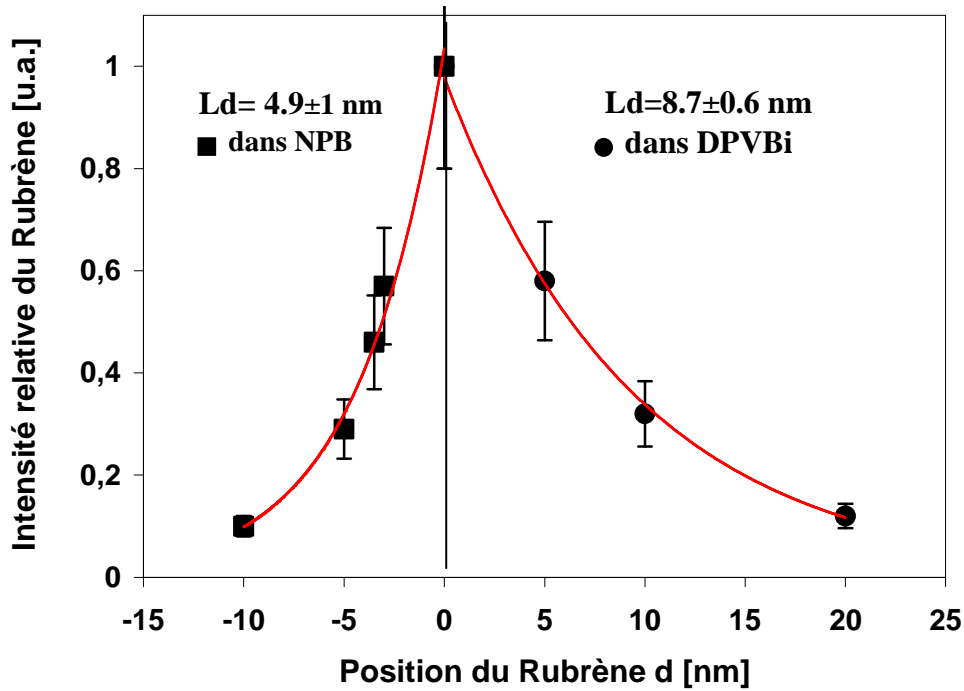


Figure III.4 : Estimation de la longueur de diffusion des excitons singulets dans le NPB ($d < 0$) et dans le DPVBi ($d > 0$). Les carrés et les points noirs correspondent aux points expérimentaux avec une barre d'erreur de $\pm 20\%$, le trait plein simule la diffusion avec $\exp(-d/L_d)$.

Les annihilations triplets-triplets n'interviennent pas évidemment à ce niveau, en l'absence de phosphorescents. Nous supposons aussi que le quenching entre les excitons singulets est négligeable. Nous avons donc comparé les points expérimentaux obtenus au « fit » par une simple exponentielle donnée par la relation [14, 121] :

²¹ Nous n'avons pas observé de différence de résultats en considérant l'intégrale du spectre ou la valeur pic.

$$I_{\text{Rubrène}} \propto \exp\left(-\frac{d}{L_d}\right)$$

où d est la position de la fine couche de Rubrène, L_d est la longueur de diffusion des excitons singulets définie par $L_d = \sqrt{D\tau}$. Avec une telle simulation représentée en Figure III.4, on estime des longueurs de diffusion des excitons singulets dans le NPB à $L_d = 4.9 \pm 1\text{nm}$ et dans le DPVBi à $L_d = 8.7 \pm 0.6\text{nm}$. Ces valeurs sont bien de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons singulets dans les organiques (3-10 nm) [121, 122].

NB : la qualité du fit indique bien que le quenching S-S doit être négligeable.

Deux possibilités peuvent expliquer cette différence de longueur de diffusion :

- soit la zone de recombinaison est située du côté DPVBi c'est-à-dire que les trous passent la barrière NPB/DPVBi, et dans ce cas, le d considéré est faussé, et les longueurs de diffusion seraient en fait égales ;
- soit les excitons sont réellement formés à l'interface NPB/DPVBi et la différence sur la diffusion serait simplement due à une meilleure mobilité de l'exciton dans le DPVBi.

Contrairement à l'interface TPD/Alq₃, où les excitons diffusent principalement dans l'Alq₃, nos résultats montrent que l'interface NPB/DPVBi donne lieu à une diffusion quasi-symétrique. Ainsi les OLEDs utilisant cette interface sont généralement dopées : soit du côté DPVBi [123, 124] soit du côté NPB [125, 126]. Afin de mieux exploiter cette symétrie, les deux matériaux peuvent être doublement dopés [79].

b) Influence du courant sur L_d

Nous avons étudié l'effet du courant traversant la diode sur cette longueur de diffusion L_d . (voir Figure III.5). Les points expérimentaux ont été supprimés de la courbe pour plus de clarté. Seuls les ajustements numériques, utilisant la relation précédente sur l'intensité de Rubrène, sont représentés.

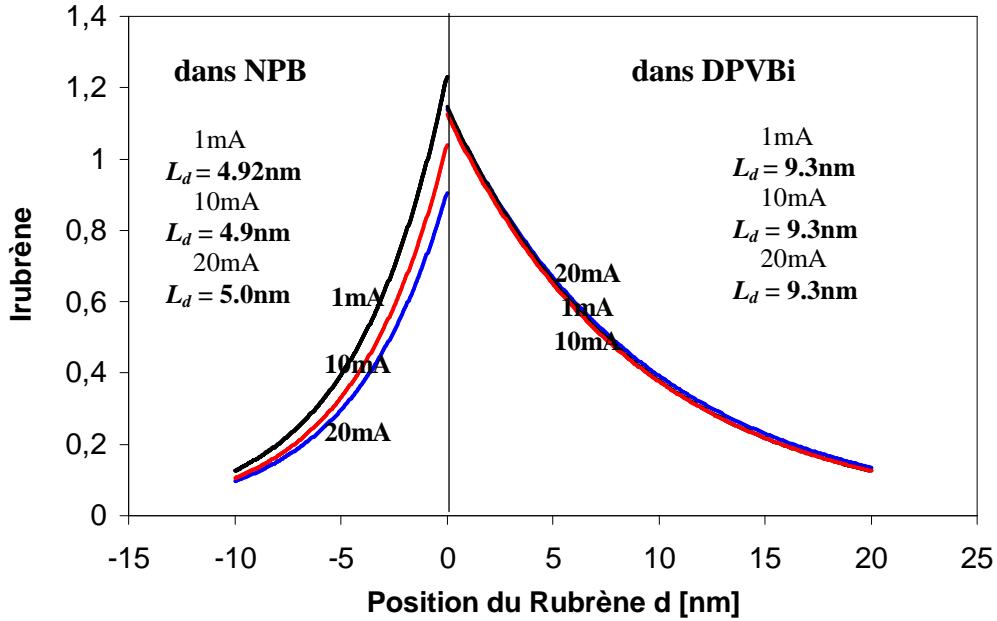


Figure III.5 : Effet du courant sur la longueur de diffusion des exciton singulets L_d .

Dans l'ensemble, la longueur de diffusion des excitons singulets n'est pas affectée de manière significative lorsque le courant varie de $I = 1$ mA à $I = 20$ mA. En effet, L_d vaut 4.92 nm pour $I = 1$ mA, 4.9 nm pour $I = 10$ mA et 5.0 nm pour $I = 20$ mA dans le cas du Rubrène inséré dans le NPB, qui est le plus critique. Or cette variation est même en dessous de la barre d'erreur, qui est de ± 1 nm. Ces résultats étaient attendus dans la mesure où l'influence des interactions entre particules est considérée comme négligeable. Ils valident l'hypothèse faite au paragraphe **a.** sur l'absence de quenching S-S, comme déjà remarqué par la qualité du fit exponentiel de la Figure III.4.

Ces résultats permettent également de négliger les éventuelles recombinaisons directes dans le NPB ou dans le DPVBi, qui se manifesteraient par la présence d'un plateau pour les courants importants (> 10 mA) et la présence d'une émission de Rubrène pour les « d » élevés à forts courants, ce qu'on n'observe pas ici. Tout ceci remet en cause la première hypothèse (ZR du côté DPVBi) avancée sur l'origine de la différence observée sur les L_d . La variation de la quantité de jaune est vraiment due à une pure diffusion d'excitons avec L_d du DPVBi simplement plus important que L_d du NPB.

c) Conclusion

Le déplacement d'une fine couche de Rubrène de part et d'autre de l'interface NPB/DPVBi, qui est également la ZR, a permis de mesurer, pour la première fois à notre connaissance, la longueur de diffusion des excitons singulets du NPB, $L_d = 4.9 \pm 1 \text{ nm}$, et du DPVBi, $L_d = 8.7 \pm 0.6 \text{ nm}$, à partir des mesures d'intensité de spectres d'EL. Cette méthode, assez simple, a été utilisée car la barrière NPB/DPVBi est une réelle barrière à la fois pour les électrons et pour les trous. L'étude de l'effet du courant sur L_d indique que la contribution des recombinaisons directes est négligeable par rapport à la diffusion et qu'on n'observe pas de quenching.

Après cette première étude sur la diffusion des excitons singulets, nous nous sommes intéressés au cas des excitons triplets car ces derniers interviennent dans les structures de diodes donnant les meilleures performances. La longueur de diffusion d'un triplet est *a priori* supérieure à celle d'un singulet.

En effet, comme la durée de vie d'un exciton triplet est de l'ordre de 10^{-6} s et que celle d'un exciton singulet de l'ordre de 10^{-9} s , on peut s'attendre à ce que dans le cas d'une matrice dopée par un phosphorescent, les excitons triplets de la matrice diffusent sur de plus longues distances²² (comparées aux $< 10 \text{ nm}$ observées avec les singulets), avant de transférer leur énergie aux triplets de l'émetteur phosphorescent. On pourra alors placer judicieusement plusieurs émetteurs phosphorescents à différentes positions dans la matrice.

La réalisation d'une WOLED performante nécessite aussi bien des émetteurs phosphorescents efficaces que des matrices d'accueil « compatibles » [86]. Ces matrices doivent posséder un gap optique et des niveaux d'énergie des triplets élevés ainsi qu'une longueur de diffusion des excitons triplets importante. Les matériaux de la famille des carbazoles sont très utilisés pour jouer le rôle de matrice [35, 86, 127]. Dans la littérature, le CBP (4,4'-bis(carbazol-*N*-yl)biphenyl) et le TCTA (4,4',4''-tri(carbazol-*N*-yl)-triphenylamine) sont les plus employés pour ces différentes raisons [74, 82, 127, 128]. Nous nous sommes seulement concentrés sur le cas du CBP, dont nous allons déterminer la longueur de diffusion des triplets.

²² Comme $L_d = \sqrt{D \cdot \tau}$, et que $\frac{\tau_T}{\tau_S} = 10^3$, alors $\frac{L_{d,T}}{L_{d,S}} = 10^{3/2}$, et comme généralement $\frac{\tau_T}{\tau_S} \leq 10^3$, on obtient un ordre de grandeur entre la longueur de diffusion des triplets et des singulets.

D – Mesure de la longueur de diffusion des excitons triplets du CBP

1 – Introduction

Intérêt : Pourquoi est-il utile de mesurer la longueur de diffusion des excitons triplets ?

L'utilisation des matériaux phosphorescents, fondée sur l'exploitation des excitons triplets, permet d'augmenter le rendement quantique des dispositifs. Nous avons déjà expliqué les raisons de cette augmentation par rapport à une diode fluorescente, mais rappelons que c'est dû à une quantité d'excitons « radiatifs » plus importante dans ce type de matériau [14]. Une autre caractéristique des excitons triplets est que leur longueur de diffusion L_d est bien plus grande que celle des singulets [47]. Cependant, cet état de fait n'augmente pas *a priori* l'efficacité des OLEDs.

L'intérêt d'utiliser la diffusion importante des excitons triplets [82] est de pouvoir séparer et contrôler les ZR en les séparant spatialement. Depuis peu, l'étude de la diffusion des excitons suscite l'intérêt de nombreux chercheurs [50, 74, 129-131]. En effet, que ce soit au niveau expérimental ou au niveau de la simulation théorique [132], on cherche à comprendre où se forment les excitons dans le dispositif, puis comment, et sur quelle longueur diffusent-ils.

Ainsi dans les récentes OLEDs blanches reportées [73, 82, 133, 134], utilisant des émetteurs phosphorescents et/ou des fluorescents dopés dans une matrice, le contrôle de la couleur et l'optimisation du rendement sont liés à la notion de diffusion d'excitons.

Une bonne connaissance de la longueur de diffusion des excitons (singulets et/ou triplets) permet d'optimiser la structure de l'OLED. Lors du design de l'OLED, on choisira par exemple la zone d'émission des photons en fonction de la longueur de diffusion des excitons. Lorsqu'on utilise plusieurs dopants (pour faire du blanc notamment) dans une seule matrice (le cas le plus fréquent), une bonne connaissance de la longueur de diffusion des excitons dans la matrice est primordiale.

Dans le domaine des cellules photovoltaïques également, faisant intervenir une structure bicouche, la maîtrise de la longueur de diffusion des excitons L_d est encore plus importante [135]. En effet, dans ce cas, l'efficacité de la cellule, définie par le nombre de charges électriques créées pour un nombre de photons absorbés donné, est directement liée à L_d .

2 – Etat de l'art

Il existe plusieurs techniques pour détecter la diffusion des excitons dans les matériaux organiques. En 1970, Powell *et al* s'est déjà interrogé sur la manière de quantifier la diffusion des excitons dans le cas d'un cristal organique dopé [136]. Depuis, de nombreux chercheurs proposent des modèles, des expériences pour mieux comprendre ce qui se passe au niveau des excitons. La combinaison de plusieurs phénomènes physiques (piégeage des charges, diffusion des excitons, transfert de Förster) explique la difficulté à mesurer la diffusion des excitons à partir des résultats expérimentaux. D'année en année, on obtient d'ailleurs des interprétations physiques différentes sur des résultats expérimentaux similaires dans le CBP [129].

On distingue principalement deux techniques pour mesurer la longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques selon le type d'excitation :

- **La première technique : excitation optique**

La mesure de la longueur de diffusion est déduite des mesures de spectroscopie de photocourant ou du temps de vol (TOF pour *Time Of Flight*), sous excitation optique d'une couche simple de matériau organique [122].

La mesure d'une longueur de diffusion par mesure de photocourant en régime stationnaire est basée sur l'expérience suivante [119]:

Une couche épaisse du matériau organique à caractériser (ici du CBP dopé FIr(pic), c'est-à-dire l'Iridium(III) bis [(4,6-di-fluorophényl)-pyridinato-N,C^{2'}]picolinate) est placée entre deux électrodes d'ITO et d'or. Le FIr(pic) est ajouté pour piéger les électrons efficacement (l'écart entre les niveaux LUMO est de 0.6 eV), tandis que son influence est négligeable pour les trous (écart entre les niveaux HOMO de 0.1 eV). De cette façon, seul un courant de trous

peut être mesuré. On excite ensuite à travers l'ITO cette couche avec une lumière monochromatique (lampe à Xenon suivi d'un monochromateur) de façon à former des excitons soit à proximité de l'ITO si la longueur d'onde d'excitation est très absorbée par le matériau soit à proximité de l'or si la longueur d'onde d'excitation est peu absorbée. Dans ce cas précis les excitons triplets sont majoritairement créés

- Si on polarise positivement l'ITO, les trous issus de la dissociation des excitons près de l'ITO vont migrer jusqu'à l'or, donnant ainsi naissance à un photocourant proportionnel à la quantité d'excitons au départ ; le photocourant est donc proportionnel à l'absorption : on appelle « réponse symbatique » ce comportement (partie gauche de la Figure III.6).
- Si on polarise négativement l'ITO, les trous issus de la dissociation des excitons près de l'or (ceux correspondant à une faible absorption) vont migrer jusqu'à l'ITO, donnant ainsi naissance à un photocourant proportionnel à la quantité d'excitons au départ. Par contre, les trous créés près de l'ITO (forte absorption) vont être immédiatement absorbés par l'ITO, sans donner naissance à un photocourant ; le photocourant n'est donc plus proportionnel à l'absorption dans cette gamme de longueur d'onde d'excitation : on appelle « réponse antibatique » ce comportement (partie droite de la Figure III.6).

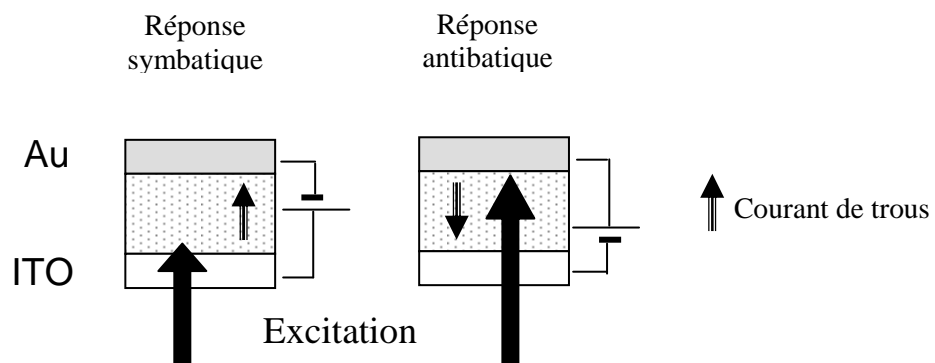


Figure III.6 : Schéma de principe de l'expérience de mesure de photocourant en régime stationnaire. A gauche, l'ITO est polarisé positivement, les trous photogénérés parcourent le matériau jusqu'à l'or : le photocourant est proportionnel à l'absorption ; à droite, l'ITO est polarisé négativement, le courant de trou observé provient d'excitons qui se sont dissociés au voisinage de l'électrode d'or : le photocourant n'est plus proportionnel à l'absorption.

L'ajustement de la réponse expérimentale (photocourant mesuré en fonction de l'absorption pour chacune des polarisations) par un modèle théorique [137] permet alors de déterminer la longueur de diffusion des excitons. Ce modèle tient compte du fait que les excitons sont générés avec un taux variable en fonction de la profondeur dans le matériau, cette variation ayant deux origines : l'absorption linéaire du rayonnement, connue, et la diffusion des excitons. Cette méthode souffre de deux inconvénients principaux : d'abord la détermination de la longueur de diffusion est très indirecte et suppose des prérequis (connaissance précise de l'absorption, hypothèses sur la dissociation des excitons uniquement aux interfaces), et ensuite elle nécessite de doper le matériau (ici le CBP) avec un dopant qui lui supprime ses propriétés de transport ambipolaires (ici, supprimer tout courant possible d'électrons); de fait les longueurs de diffusion mesurées sont celles du mélange **CBP : FIrpic** et non du CBP seul. Les auteurs rapportent des longueurs de diffusion de $L_d = 250 \text{ nm}$ pour du CBP dopé 3.5 % et $L_d = 310 \text{ nm}$ pour le CBP dopé 7 %. La même méthode employée avec **CBP : Ir(ppy)₃** conduit à des résultats tout aussi surprenants : **21 nm** pour le CBP dopé à 3.5 % Ir(ppy)₃ et **50 nm** pour le CBP dopé 7 %. Ces résultats ont en contradiction avec ceux communément rapportés dans la littérature (ceux de Zhou *et al.* par exemple [138]) qui montrent une décroissance rapide de la longueur de diffusion avec le taux de dopage, qui s'explique simplement par un piégeage des excitons triplets dans le dopant.

Une autre technique pour déterminer L_d à partir d'une excitation optique, est la mesure de temps de vol. Le principe de la mesure par la technique de temps de vol est donné dans la Figure III.7. A partir des films de **CBP** seul/ [x] nm CBP dopé 10 % Ir(ppy)₃ ou PQIr (phosphorescent rouge) évaporés sur un substrat de Si, l'excitation du côté CBP seul par un laser (de longueur d'onde $\lambda = 337 \text{ nm}$) donne naissance à des excitons singulets après absorption de la lumière d'excitation. Sur la quantité d'excitons singulets formés, une partie se désexcite radiativement, une autre sans émission de photon, et une faible partie, mais non nulle, subie un Inter System Crossing (ISC) donnant ainsi naissance aux excitons triplets du CBP. Ces derniers diffusent dans la matrice avant d'atteindre la zone dopée, placée suffisamment loin du lieu de formation des singulets.

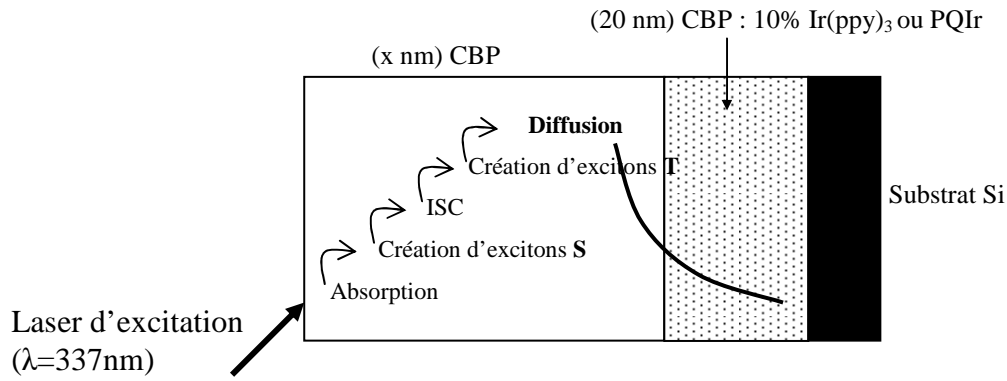


Figure III.7 : Principe de mesure de la longueur de diffusion des triplets du CBP par la méthode de temps de vol.

Par cette technique, Giebink *et al.* obtient une longueur de diffusion des triplets de **140 nm** en l'absence des annihilations T-T [130], correspondant à un coefficient de diffusion $D = (1.4 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$ et une durée de vie de l'exciton $\tau = 14 \pm 8 \text{ ms}$. Les annihilations T-T augmentant avec l'intensité d'excitation optique, la valeur de L_d **baisse fortement à 25 nm** lorsque les annihilations T-T sont prises en compte.

- **La deuxième technique : excitation électrique**

Elle est basée sur la mesure de spectres d'EL d'une diode complète en fonctionnement [74, 82].

On trouve dans la littérature différentes idées basées sur cette technique pour mesurer L_d des triplets [14, 74, 82] d'une matrice. Dans la référence [74], la structure principale de la diode est la suivante :

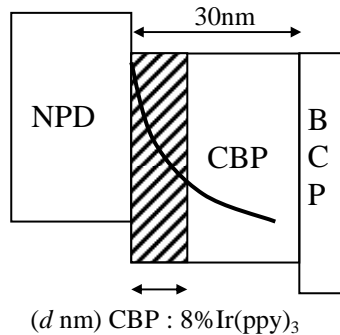


Figure III.8 : Structure proposée dans la référence [74] pour la mesure de diffusion des triplets du CBP.

Dans cette structure, le CBP est choisi à la fois comme matrice pour le dopant Ir(ppy)₃ (8 %) et comme bloqueur de trous. L'épaisseur de la couche dopée d est variée de 0 à 30 nm. L'auteur suppose que les excitons se forment à l'interface NPD²³/CBP (ce qui ne justifie pas l'utilisation du BCP !). Ensuite ils diffusent sur une longueur (de quelques nanomètres), dont on mesure la valeur en comparant les efficacités avec d dopée et avec 30 nm dopée de la couche **CBP**: $L_d = 8.3 \pm 1 \text{ nm}$ à $J = 10 \text{ mA/cm}^2$.

Une technique légèrement différente de la précédente a été utilisée par Baldo *et al.* [14] pour la détermination de la longueur de diffusion des triplets de la matrice Alq₃. La structure utilise de l'Alq₃ dopé à la fois par 2 % de DCM2 (10 nm) au niveau de la ZR située à l'interface NPD/Alq₃, pour « filtrer » les excitons singulets, et par 8 % du phosphorescent PtOEP (émetteur rouge) (d) suivant le schéma suivant :

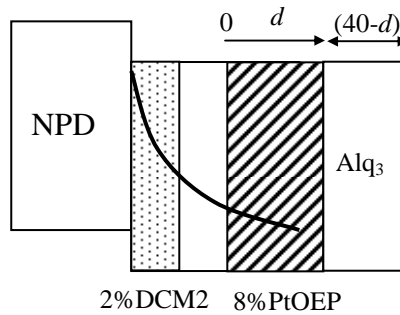


Figure III.9 : Structure proposée par Baldo *et al.* [14] pour la mesure de diffusion des triplets de l'Alq₃.

Pour empêcher un éventuel transfert direct par Förster entre le DCM2 et le PtOEP, les deux couches dopées sont séparées par une couche d'Alq₃ (10 nm). La ZR d'une telle diode est située entre le NPD et l'Alq₃. Les excitons triplets ne produisent pas de photons en traversant la couche de DCM2 dopée, puisque ce dernier est fluorescent. Une fois le phosphorescent atteint, ces excitons vont se désexciter en émettant du rouge. La mesure de l'émission relative du PtOEP pour différentes épaisseurs de la couche dopée d , permet alors l'estimation de la longueur de diffusion des triplets de l'Alq₃ : $L_d = 14 \pm 3 \text{ nm}$ à $J = 6.5 \text{ mA/cm}^2$. Le phénomène de l'augmentation des annihilations T-T en fonction de l'intensité de l'excitation optique évoqué précédemment est toujours présent en EL et devient de plus en plus important lorsque

²³ On trouve souvent dans la littérature le NPB sous cette appellation « NPD », il s'agit exactement du même matériau.

le courant augmente. On s'attend donc à ce que la longueur mesurée L_d diminue avec le courant.

Plus récemment, une structure similaire à la nôtre (voir partie triplet de ce chapitre) a été utilisée par l'équipe de Forrest (Sun *et al.*) pour la mesure de cette diffusion des excitons triplets du CBP [82]. L'idée consiste à remplacer la variation d'épaisseur (de la matrice dopée) par une variation de position d'une fine épaisseur de la matrice dopée par un phosphorescent. La matrice considérée ici est le CBP (200 nm), dont 5 nm seulement est dopée par 5 % de l'émetteur phosphorescent vert Ir(ppy)₃. Les auteurs considèrent l'existence de deux ZR illustrées dans la Figure III.10 :

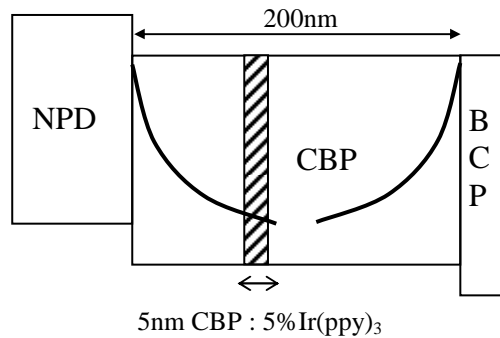


Figure III.10 : Structure proposée par Sun *et al.* [82] pour la mesure de diffusion des triplets du CBP.

En faisant varier la position de la fine couche dopée sur (200 nm) de CBP, la mesure du rendement quantique externe, simulé par un modèle tenant compte des deux ZR, permet une estimation de L_d des triplets de la matrice CBP : $L_d = 46 \pm 3 \text{ nm}$ à $J = 10 \text{ mA/cm}^2$.

Comparaisons excitation optique/ excitation électrique :

La technique utilisant une **excitation optique** nécessite seulement un film du matériau et une excitation optique, alors que dans la technique utilisant une **excitation électrique**, la réalisation d'une diode complète est nécessaire.

Avec les résultats numériques ci-dessus, on peut alors faire deux observations : la première est que la longueur de diffusion des triplets est plus grande dans le cas de la méthode par **excitation optique**. On explique cela par un meilleur transport des excitons dans un film pur par rapport à une OLED en fonctionnement, puisque cette technique ne nécessite pas

d'injection de charges électriques, il n'y pas de quenching entre les excitons et les polarons (charges). La deuxième observation est qu'au sein de la même technique, on trouve une grande différence des résultats. Cette différence peut éventuellement s'expliquer par la méthode de réalisation des échantillons (matrice entièrement dopée, fine couche détectrice) ou par la qualité du matériau CBP utilisé.

L'avantage de la technique par **excitation électrique** est que la longueur de diffusion mesurée effective tient compte des paramètres comme l'injection des charges, l'interface, ce qui rend encore plus facile l'optimisation du dispositif. Cependant dans cette technique, la partie théorique, expliquant la répartition et la diffusion des excitons, et concernant le quenching (annihilation T-T), n'est pas encore au point.

Ces deux techniques qui permettent d'étudier la diffusion des excitons dans les organiques sont différentes au niveau expérimental. La deuxième technique basée sur l'EL est plus difficile car elle fait intervenir de nombreux phénomènes comme l'injection des charges, la détermination de la ZR, l'interaction entre les charges et les excitons. Aussi la longueur de diffusion estimée est souvent différente, voire un ordre de grandeur d'écart, selon la méthode employée. Zhou *et al.* [139] ont utilisé ces deux méthodes pour comparer la longueur de diffusion des excitons singulets dans l'Alq₃.

La structure de l'OLED utilisée par notre équipe pour la mesure de L_d singulets et par Sun *et al.* (référence [82]) pour les triplets est particulièrement adaptée à l'estimation de la longueur de diffusion des excitons. Nous proposons de l'utiliser dans le cas des triplets, mais en y apportant quelques modifications. D'abord le lieu de la zone de recombinaison est mieux maîtrisé. Les effets de microcavité sont aussi pris en compte car on est dans une configuration de diode de taille épaisse. Un modèle simplifié permet alors de déterminer cette longueur de diffusion en tenant compte des recombinaisons directes et de la position de la couche dopée.

Nous allons donc nous baser sur cette configuration pour en comprendre les principes de fonctionnement et les insuffisances. Nous donnerons ensuite une structure nouvelle, tenant compte des modifications citées précédemment. La longueur de diffusion en sera alors déduite avant de s'intéresser à l'effet du courant sur la diffusion des excitons triplets du CBP.

3 – Résultats préliminaires : structure de base NPB/CBP/BCP

Le CBP n'étant pas phosphorescent, ses triplets ne sont pas luminescents. On utilise une fine couche d'un émetteur phosphorescent incorporé dans la matrice CBP pour détecter les excitons triplets par la technique d'excitation électrique décrite précédemment. Pour différentes positions de la fine couche dopée, les spectres d'EL donnent alors l'information sur la diffusion des excitons.

a) Structure d'OLED utilisée

Pour déterminer la longueur de diffusion des triplets du CBP, compte tenu de ce qui précède, nous utilisons une structure, similaire à celle de l'équipe de Forrest [82], donnée en Figure III.12. Leur diode est constituée de l'ITO/ NPD (30 nm)/ CBP (x nm)/ CBP (5 nm):5 % Ir(ppy)₃/ CBP ((200-x) nm)/ BCP (40 nm)/ LiF-Al. Pour la détection des triplets, l'équipe de Princeton propose de doper dans une matrice de CBP d'épaisseur totale 200 nm une couche de 5 nm de CBP par 5 % de l'émetteur phosphorescent vert Ir(ppy)₃.

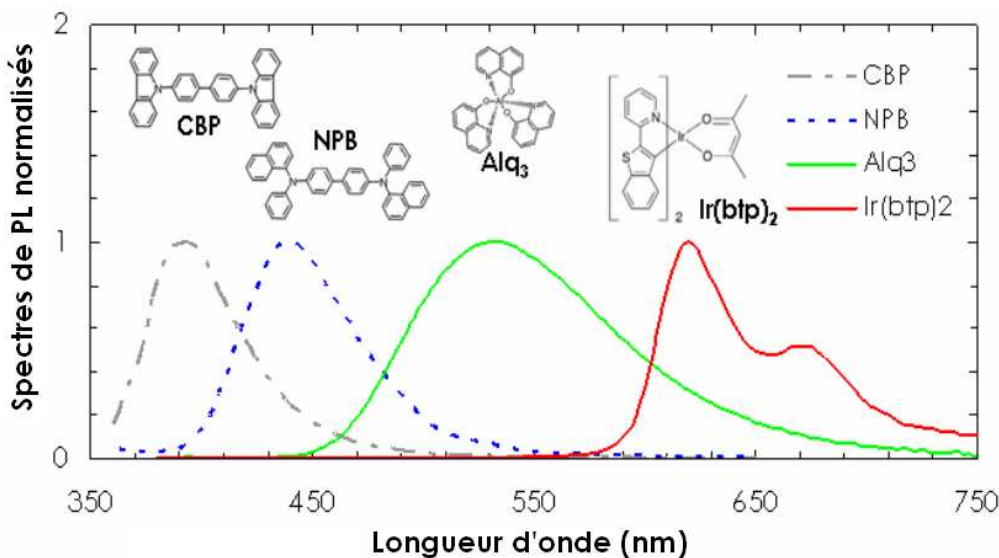


Figure III.11 : Structures moléculaires et spectres de photoluminescence des matériaux utilisés : le CBP, le NPB, l'Alq₃ et l'Ir(btp)₂.

Les structures moléculaires ainsi que les spectres de PL des matériaux émissifs sont donnés en Figure III.11. La structure d'OLED que nous avons utilisée est donnée en Figure III.12. Pour

rester dans notre configuration standard de fabrication d'OLEDs, nous avons ajouté à cette structure les matériaux injecteurs CuPc (10 nm) et Alq₃ (10 nm). Pour des raisons que nous donnerons par la suite, nous avons aussi remplacé l'Ir(ppy)₃ par l'Ir(btp)₂ qui émet dans le rouge. L'autre différence avec la structure de base est le choix des épaisseurs des matériaux. L'épaisseur du transporteur de trous est fixée à 40 nm. Seulement 10 nm de BCP sont utilisés. Comme la longueur de diffusion des excitons à mesurer est *a priori* de l'ordre de 100 nm, il est important d'évaporer une épaisseur importante de CBP. Nous utilisons alors 160 nm de CBP²⁴ comparée aux 200 nm de la structure de la référence [82]. Les phénomènes physiques mis en jeu dans ces composants peuvent être considérés comme identiques. On fera attention à l'origine choisie pour x ou d qui est différente.

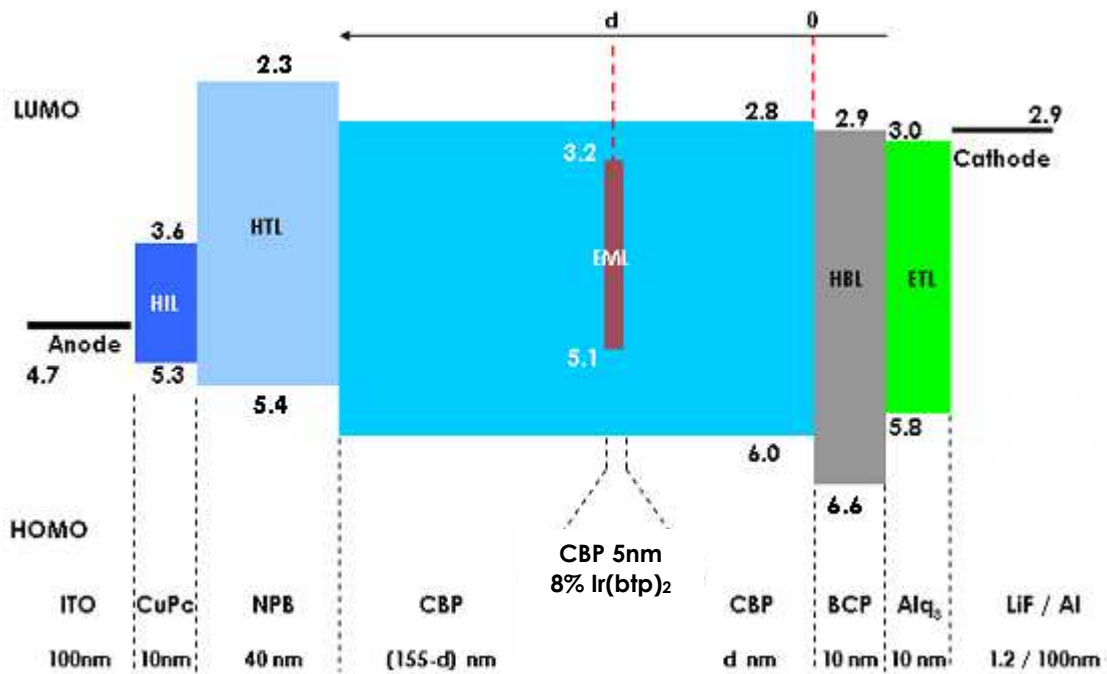


Figure III.12 : Structure utilisée pour déterminer la longueur de diffusion des triplets L_d .

b) Effet du dopant sur le transport électrique

²⁴ Nous avons utilisé du CBP fourni par Aldrich, avec une purification dite à 97 %. La réalisation des premières OLEDs n'ayant pas donné de bons résultats (problème du niveau de vide lors de son évaporation et traces d'impuretés noires autour du creuset après évaporation), nous avons eu recours à de nouvelles séries de recristallisations pour mieux purifier le produit par nos soins (D. Adès). Voir l'Annexe II pour la notice détaillée de la recristallisation du CBP.

Dans les structures où l'épaisseur de la couche dopée varie, telle celle proposée par D'Andrade *et al.* pour la mesure de la diffusion des excitons [74], l'influence, pourtant clairement non nulle, de la présence du dopant sur le transport des charges n'est pas pris en compte.

Notre méthode utilise une épaisseur de la couche dopée fixe. On s'attend donc à ce que le comportement électrique des diodes soit le même quelle que soit la position de la couche. Vérifions-le.

On donne en Figure III.13 la densité de courant (mA/cm^2) en fonction de la tension (V) pour différentes positions d . Les caractéristiques sont identiques quelle que soit la valeur de d . Comme nous l'avons envisagé au début, nous concluons que la couche dopée de 5 nm d'épaisseur n'influe pas sur le transport électrique, ou du moins de la même façon.

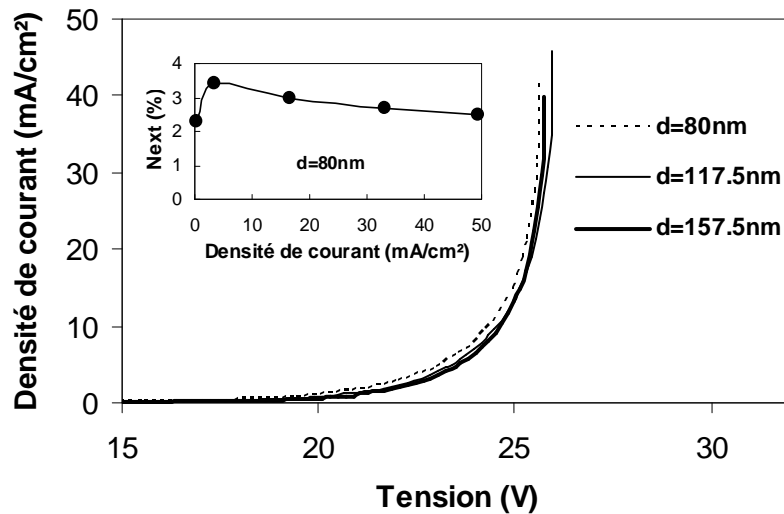


Figure III.13 : Caractéristiques J-V pour $d = 80, 117.5$ et 157.5 nm respectivement. Le rendement quantique externe en fonction de la densité de courant est donné en insertion.

Nous observons également un rendement quantique externe quasi-constant sur la plage (0-50 mA/cm^2) et le phénomène de décroissance du rendement avec la densité de courant, pourtant bien connu dans les OLEDs, est faible [140]. Cependant, on remarquera un maximum atteint pour 3 mA/cm^2 . Il sera donc intéressant de « travailler » autour de cette valeur.

c) Où se situe le lieu des recombinaisons ?

Compte tenu des mobilités des différents matériaux et de leurs niveaux HOMO et LUMO, Sun *et al.* [82] affirme l'existence de deux zones de recombinaison dans cette structure. La première est située à l'interface NPB/CBP entre le transporteur des trous et la matrice. L'interface CBP/BCP correspond à la deuxième zone de recombinaison comme indiquée dans la Figure III.14 ci-dessous.

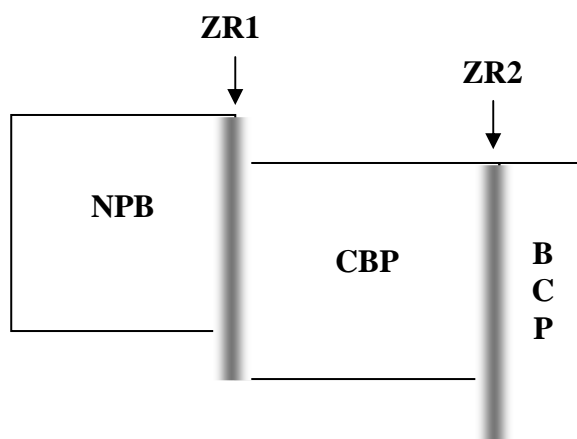


Figure III.14 : Positions supposées des zones de recombinaison dans la structure choisie.

Cependant l'interface NPB/CBP est souvent considérée comme une barrière d'énergie infranchissable pour les trous provenant du côté du NPB [141, 142]. En effet la différence des niveaux d'énergie entre la HOMO du NPB et la HOMO du CBP, environ 0.6 eV, rend difficile un passage quelconque des trous. Il suffit pour s'en convaincre de comparer avec l'énergie thermique kT (≈ 0.026 eV, à T ambiante). Mais si les trous ne passent pas, a-t-on réellement une autre ZR de l'autre côté du CBP ?

Pour toutes ces raisons, nous avons cherché à comprendre ce qui se passe en détail au niveau de ces interfaces pour déterminer la ou les zones de recombinaison, qui est une étape inévitable pour l'étude de la diffusion des excitons.

d) Effet du BCP

Pour vérifier alors un éventuel passage des trous de la barrière NPB/CBP, nous avons retiré le BCP de la structure. Ainsi la structure de référence (sans dopant) est la suivante : ITO (100 nm)/ CuPc (10 nm)/ NPB (40 nm)/ CBP (160 nm)/ Alq₃ (10 nm)/ LiF (1.2nm)/ Al (100 nm), où la seule zone de recombinaison (ZR) se situe *a priori* à l'interface NPB/CBP.

Les spectres d'EL avec et sans BCP sont donnés en Figure III.15. On observe une nette différence entre les deux cas de figure. Lorsque le BCP est absent, le spectre d'émission de la diode révèle une émission purement verte centrée à 530 nm et une absence d'émission du NPB. Cette émission verte ne peut être attribuée qu'à l'Alq₃. Ce qui signifie que les trous franchissent la barrière NPB/CBP (voir comment ci-après (Figure III.16)) avant d'atteindre l'Alq₃, lieu de formation d'excitons. On en déduit alors de ce résultat que la seule ZR de notre première structure est plutôt située à l'interface CBP/BCP.

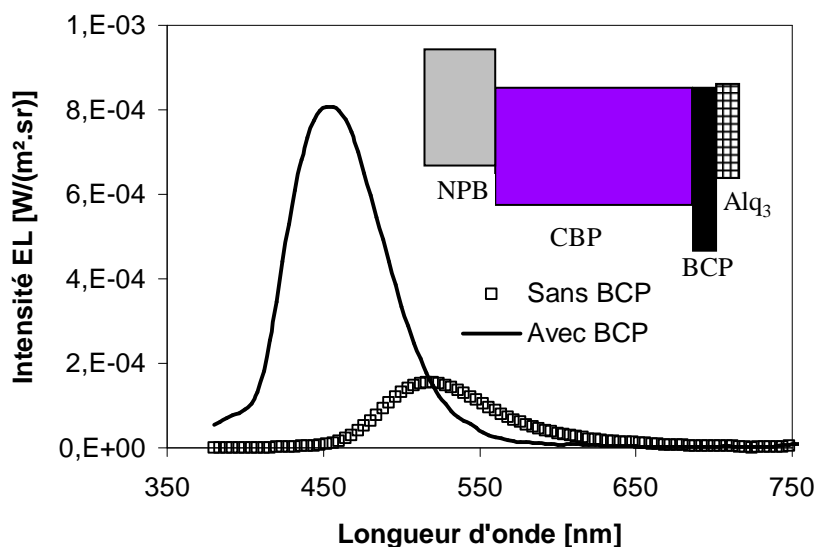


Figure III.15 : L'effet du BCP sur les spectres EL.

Mais ce n'est pas tout, car l'insertion du bloqueur de trous BCP (bathocuproïne) entre le CBP et l'Alq₃, conduit à une émission bleue du NPB à 450 nm, avec un léger épaulement à 400 nm attribuée à l'émission du CBP. Ainsi le BCP permet non seulement d'empêcher les excitons de se former dans l'Alq₃ mais aussi de favoriser le nombre d'excitons formés à l'interface NPB/CBP, phénomène complètement absent lorsque le BCP est retiré. Deux raisons peuvent expliquer l'émission du NPB. Les trous accumulés à l'interface CBP/BCP réduisent le champ

électrique dans le CBP, ce qui favorise l'accumulation des trous à l'autre interface NPB/CBP, et comme les électrons arrivent à cette interface, on obtient une émission bleue. L'autre explication, consiste à dire que le BCP pourrait faciliter le passage des électrons de l'Alq3 vers le CBP (soit par effet de mobilité, soit par niveau LUMO). On serait alors en présence de deux ZR : l'une à l'interface NPB/CBP et l'autre à l'interface CBP/BCP. Mais la deuxième n'est pas certaine en présence du BCP, car nous n'avons pas introduit de matériau émissif pour la tester.

Comment les trous passent-ils ?

D'après la littérature [143, 144], la possibilité que les trous après leur passage dans le NPB, puissent franchir une si grande barrière de 0.6 eV ($\text{HOMO}_{\text{CBP}} - \text{HOMO}_{\text{NPB}}$) est peu probable. La présence des trous dans le CBP pourrait être due à une formation des excitons à l'interface NPB/CBP, puis re-dissociation de ces derniers [145] en trous et électrons avant que les trous n'atteignent l'Alq3. Pour trancher entre ces deux possibilités, nous avons réalisé des structures dites « Hole Only » utilisant l'ITO et l'or (Au) pour les contacts, le NPB et le CBP (60 et 160 nm respectivement) pour l'interface (voir Figure III.16).

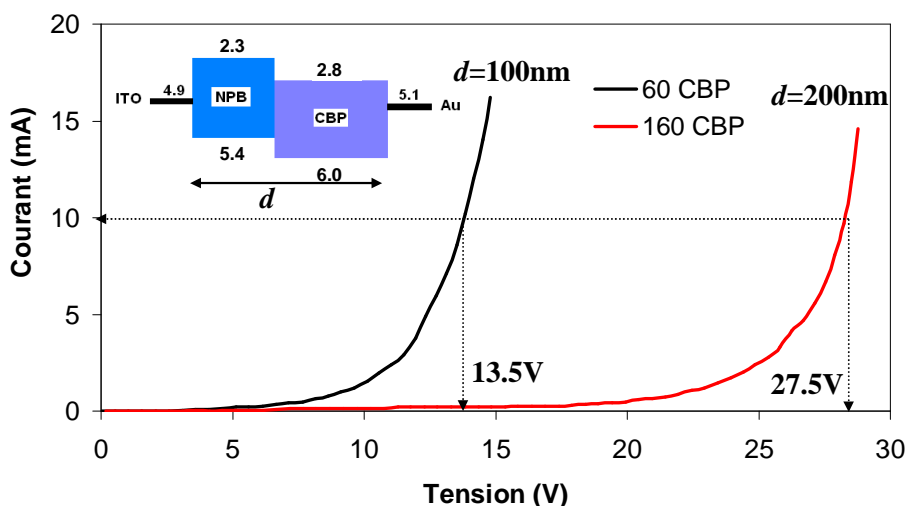


Figure III.16 : Courbes I-V pour la structure « Hole Only ». L'épaisseur constante du NPB est 40nm. L'épaisseur totale de la diode est d .

Le choix de l'or s'est fait dans le but d'injecter un seul type de charges (trou dans ce cas) dans les organiques. En effet le travail de sortie des deux métaux est proche de 5 eV, ce qui est favorable à l'injection des trous. Les courbes montrent bien un comportement I-V typique

d'une diode. Supposons que les trous ne soient pas accumulés à l'interface NPB/CBP. Si tel est le cas, on se trouve alors dans une configuration de condensateur formé entre les électrodes ITO et Au. Le champ électrique ($E=V/d$) est alors constant, et pour une distance (en fait il s'agit d'une épaisseur) $2d$, on doit appliquer une différence de potentiel 2 fois plus importante, 2 V. On observe dans la Figure III.16 qu'à un courant donné, 10 mA par exemple, il faut multiplier par 2 la tension lorsque l'épaisseur totale passe de 100 à 200 nm. On peut donc de manière raisonnable déduire que l'hypothèse de départ est vraie, et que l'accumulation des trous à l'interface NPB/CBP est faible.

Conclusion : Il n'est pas évident de définir les zones de recombinaison dans la structure proposée pour la compréhension de la diffusion des excitons. Il existe sans doute deux zones de recombinaison NPB/CBP et CBP/BCP, mais quelle importance respective ont-elles ? Dans tous les cas, il existe un nombre non nul de trous voyageant dans le CBP et qui contribueront à produire de la lumière par des recombinaisons directes, dont il faudra tenir compte.

e) Influence du champ optique (effet de microcavité)

Dans la structure proposée (Figure III.12), l'épaisseur totale est de 320 nm (avec 100 nm d'ITO et 220 nm d'organiques). On est alors dans le cas où l'épaisseur totale est de l'ordre de λ/n , où λ correspond à la longueur d'onde moyenne d'émission de l'Ir(btp)₂ (650 nm). L'effet de microcavité est alors très important. On s'attend donc à observer à la fois une diffusion d'excitons et des recombinaisons directes. Mais dans quelles proportions ?

Si les recombinaisons directes dominent, l'effet de la diffusion sera masqué par le champ optique, et la valeur de L_d sera faussée.

Le champ optique de l'émission rouge de l'Ir(btp)₂ en fonction de la position d , donné en Figure III.17 est simulé à l'aide du logiciel de simulation *ETFOS* [103] à partir de l'intégrale du spectre d'émission de l'Ir(btp)₂ qui s'étend de 550 à 780 nm. Ce logiciel basé sur des concepts purement optiques (effets de microcavité entre les différentes interfaces, essentiellement entre la cathode Al et l'interface ITO/verre), calcule l'intensité de lumière

récupérée en sortie du composant (direction perpendiculaire au substrat) pour chaque position de la couche dopée. Il tient compte également de la dépendance en longueur d'onde de l'indice de réfraction du matériau. Un calcul relativement simple permet de situer le maximum d'intensité du champ (« ventre » du champ) à une distance de $\lambda/4n$ de la cathode Al, c'est-à-dire $d=65$ nm de l'interface CBP/BCP (avec la longueur d'onde du premier pic d'Ir(btp)₂ $\lambda = 620$ nm et $n \sim 1.8$ tout au long de la structure). De la même manière, ce champ est faible mais non nul pour $d = 0$ nm et est minimum pour $d = 160$ nm (« nœuds » du champ). Selon la position de la couche dopée, l'intensité d'émission sera donc pondérée par l'intensité du champ optique.

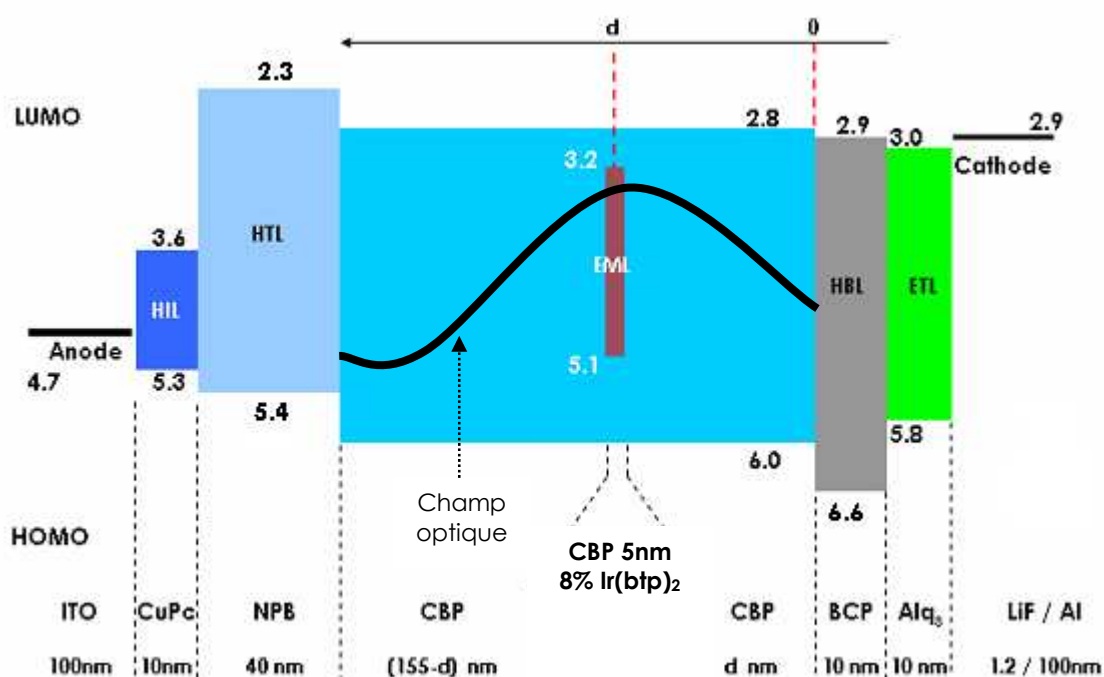


Figure III.17 : Structure de l'OLED envisagée pour la mesure de la diffusion des triplets du CBP, avec le champ optique de l'émission rouge d'Ir(btp)₂ (acac).

Comme la longueur de diffusion des triplets est en général très importante [14], de l'ordre de 100 nm, on prévoit de travailler sur 160 nm d'épaisseur de CBP pour l'observation des triplets diffusant depuis les deux ZR. Il est évident que les tensions de seuil attendues seront élevées, mais nous supposons que ceci ne change rien au problème.

Une fine couche de 5 nm de cette matrice CBP est alors dopée par 8 % du phosphorescent organométallique $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$, émetteur rouge. Cette fine couche dopée est décalée dans la matrice CBP d'une distance d séparant l'interface CBP/BCP et le centre de la couche dopée. C'est l'émission de cette dernière qui donne l'information sur la présence des excitons triplets. La position $d = 0$ nm est choisie à l'interface CBP/BCP et le sens positif vers le NPB. Le bon rendement de photoluminescence obtenu valide le choix du phosphorescent $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ [146] et le dopage (8 %) correspond à la valeur généralement admise pour obtenir un rendement optimal [35]. En plus, comme il émet dans le rouge, on peut distinguer facilement son émission de celle du NPB (bleu) et de l' Alq_3 (vert). Enfin, du fait d'un niveau triplet du CBP légèrement supérieur à celui de l' $\text{Ir}(\text{btp})_2$ le transfert d'énergie de la matrice au dopant sera de type exothermique [147], donc assez efficace.

Les spectres d'EL normalisés au pic bleu sont donnés en Figure III.18 pour différentes positions d . Les spectres sont tous composés de deux parties : une émission bleue centrée autour de 450 nm et une autre rouge de pic principal à 620 nm et de pic secondaire à 680 nm. Après comparaison avec les spectres de PL, il est clair que ces émissions correspondent au NPB et au phosphorescent $\text{Ir}(\text{btp})_2$ respectivement.

Pour étudier la variation de l'émission rouge de la couche CBP : $\text{Ir}(\text{btp})_2$ en fonction de d , nous avons divisé l'intensité du spectre correspondant à l'émission rouge par l'intensité du spectre correspondant à l'émission bleue pour chaque position d . Cette façon de procéder (par rapport à l'intensité absolue) permet de s'affranchir des fluctuations observées d'une OLED à une autre. Comme nous supposons que la position de la couche dopée n'a pas d'effet sur l'émission bleue du NPB (puisque'elle n'a pas d'effet sur le transport), ces fluctuations sont principalement dues à la qualité de l'injection, aux problèmes d'interfaces et à la qualité du substrat.

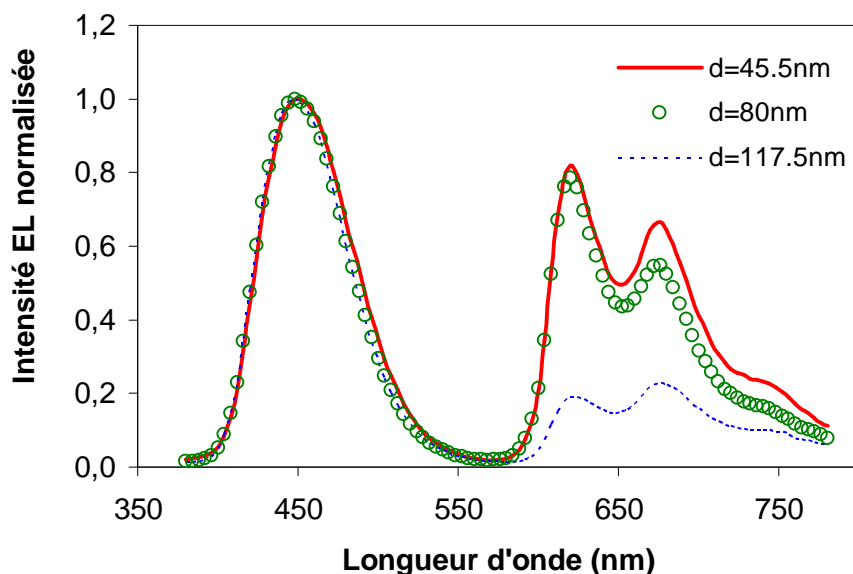


Figure III.18 : Spectres d'EL normalisés au pic bleu pour différentes positions d .

On constate que la quantité de rouge/bleu varie avec la position d (Figure III.18). Pour $d = 45.5$ nm, on observe un maximum d'émission rouge, alors que pour $d = 80$ nm et $d=117.5$ nm, cette quantité diminue, avec un minimum pour 117.5 nm.

Les résultats obtenus en faisant varier la position d de la couche dopée, sont donnés en Figure III.19 avec une barre d'erreur de 20 % correspondant à la reproductibilité des expériences, qui tient compte de toutes les étapes depuis la préparation des substrats à la caractérisation au Spectra-Scan de nos diodes. Visiblement, les points expérimentaux ne montrent aucune diffusion des excitons triplets évidente ; l'intensité d'émission d'Ir(btp)₂ est maximale lorsque la couche se trouve proche du centre et elle est minimale lorsque la couche se trouve proche des interfaces, suivant en cela le profil du champ optique.

Nous constatons un excellent accord entre la simulation optique et les valeurs expérimentales (seul paramètre libre : l'intensité). On en déduit que le lieu de formation des excitons semble s'étaler sur toute la longueur de la diode, de façon homogène. Seul le champ optique influe donc sur l'intensité détectée. En conséquence, on peut raisonnablement supposer que les recombinaisons directes entre les trous et les électrons qui ont lieu dans les molécules du phosphorescent sont à l'origine de l'émission observée. Mais la diffusion des triplets du CBP formés soit à l'interface NPB/CBP soit à l'interface CBP/BCP peut également être à l'origine de cette émission rouge. Dans ce cas, la longueur de diffusion des excitons triplets serait

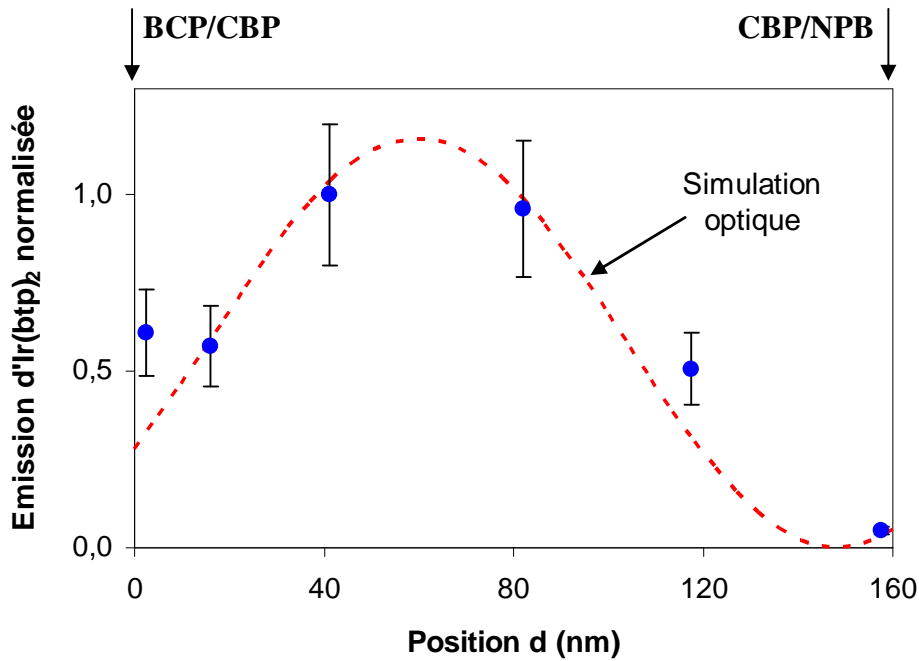


Figure III.19 : Points : intensité d'émission d'Ir(btp)₂ (acac) en fonction de la position d de la couche dopée pour $J = 3 \text{ mA/cm}^2$. La barre d'erreur de 20 % tient compte de la répétabilité de nos expériences (incluant l'incertitude sur le taux de dopage, le nettoyage et la rugosité de l'ITO...). Pointillés : intensité du champ optique simulé. (Le seul paramètre libre pour la simulation est l'intensité, en ordonnée)

tellement importante ($\gg 200 \text{ nm}$) que la variation de l'intensité lumineuse attribuée à l'émission d'Ir(btp)₂ décrirait la forme du champ optique. Une analyse plus détaillée de la courbe révèle un point particulier ($d = 2.5 \text{ nm}$) correspondant à une légère remontée, non prévue par la simulation optique, de l'intensité de lumière lorsque le dopant se trouve proche de l'interface BCP/CBP. Cette augmentation est probablement due à une diffusion d'excitons formés à l'interface BCP/CBP. Nous sommes alors confrontés, comme dans le cas de la détermination de la ZR, à deux phénomènes physiques dont nous ne pouvons pas, du moins pour le moment, distinguer les proportions respectives.

Remarque : A propos des expériences de Sun et al. [82].

Dans la structure proposée par Sun et al. [82], l'Ir(ppy)₃ est l'émetteur phosphorescent choisi pour détecter les triplets du CBP. Lors du déplacement de la fine couche de 5 nm de CBP dopée par 5 % d'Ir(ppy)₃ dans 200 nm de CBP, la forte variation du champ optique de l'émission verte du dopant (voir Figure III.20) devrait être prise en compte. Les auteurs n'évoquent même pas dans leur étude le champ optique. Néanmoins, en simulant leur structure, on se rend compte que le champ optique est maximum aux bords, c'est-à-dire lorsque l'émetteur est proche de l'interface NPB/CBP ou de l'interface CBP/BCP (dans ce cas), et minimum au centre. L'observation des phénomènes de diffusion des excitons triplets n'est pas favorisée puisque la diffusion elle-même prévoit un maximum d'excitons aux bords et un minimum au centre, même en présence de deux zones de recombinaison.

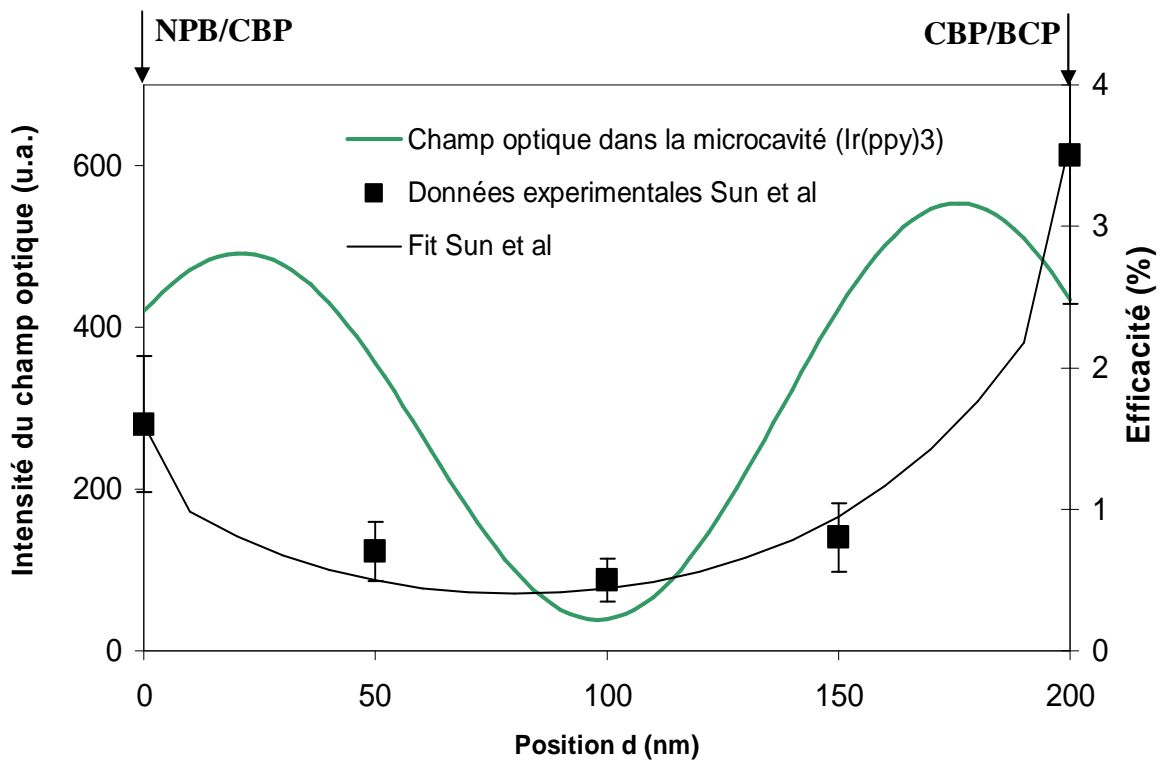


Figure III.20 : Profil du champ optique pour l'Ir(ppy)₃ dans la structure de la référence [82] et les points expérimentaux (rendement quantique externe) avec le fit correspondant.

Pour mieux connaître la contribution de ces deux phénomènes, recombinaisons directes et diffusion des triplets, nous avons réalisé dans une structure (Figure III.21) modifiée un

« pseudo-dopage » de la couche CBP (12 nm) par un fluorescent émetteur rouge standard, le DCM2²⁵ ([2-méthyl-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[*ij*]quinolizin-9-yl) éthenyl]-4H-pyran-4-ylidene] propane-dinitrile). Ce pseudo-dopage, consistant à évaporer une série (5 au total) de (0.2 nm) DCM2/ (3 nm) CBP, permet de simuler un dopage sans avoir à recourir à la technique de co-évaporation. Le BCP est supprimé de la structure dans cette partie. Nous avons d'abord utilisé une fine couche pure de DCM2 (1 nm). Malheureusement, pour des raisons de quenching [148-150], le DCM2 n'est plus luminescent du fait de la forte concentration des molécules.

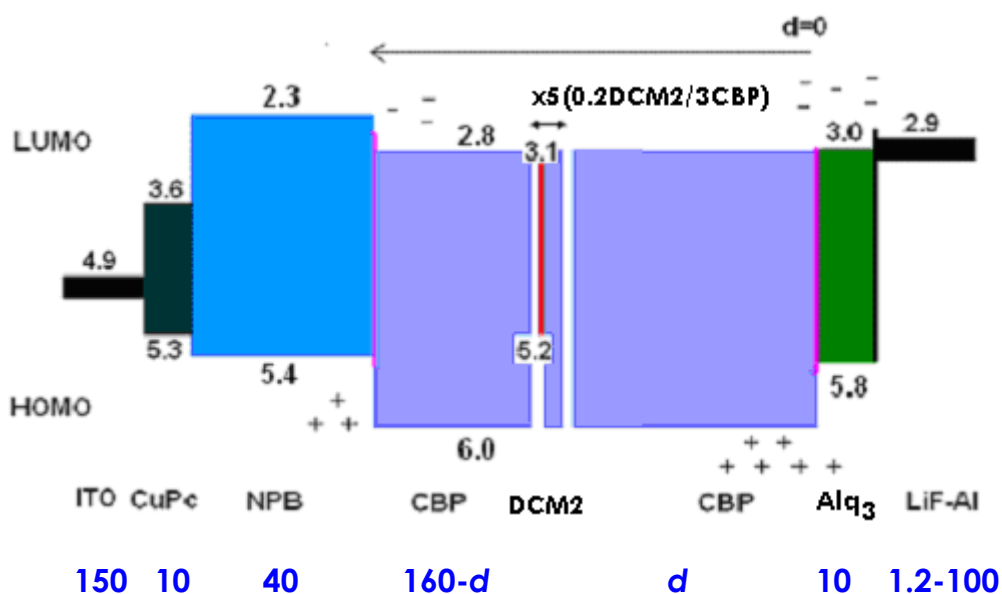


Figure III.21 : Structure utilisée pour l'étude des recombinaisons directes. (Les épaisseurs sont indiquées en nanomètres)

La structure choisie pour vérifier si les recombinaisons sont prépondérantes est donnée en Figure III.21. En l'absence de BCP et de DCM2, on s'attend à observer une diode d'émission verte due à l'Alq₃, comme présenté précédemment. Le spectre d'absorption du DCM2 ainsi que les spectres de PL du DCM2 et de l'Alq₃ sont donnés en Figure III.22. On observe un bon recouvrement entre le spectre d'émission de l'Alq₃ ainsi que le spectre d'absorption du DCM2. La conséquence qui en découle est l'efficacité du transfert de Förster²⁶ de l'Alq₃ vers le DCM2.

²⁵ Attention, on trouve souvent l'appellation DCM au lieu de DCM2. C'est une erreur car le DCM est un autre composé organique de la même famille mais de propriétés physico-chimiques différentes.

²⁶ Voir l'Annexe III pour plus de détails sur le transfert d'énergie entre *Donneurs* et *Accepteurs*.

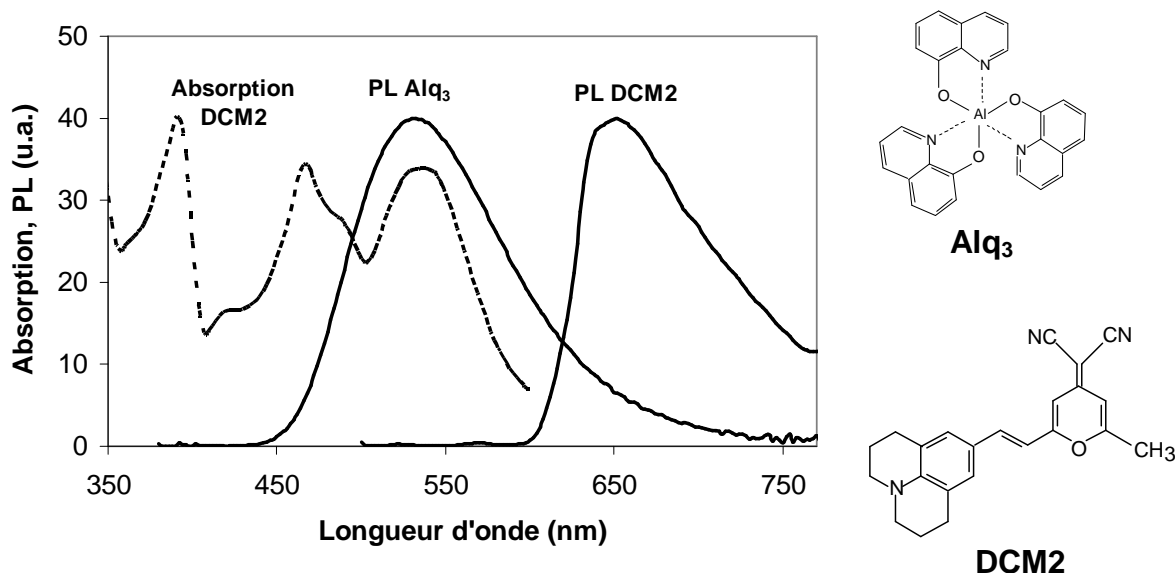


Figure III.22 : Spectre d'absorption du DCM2 et spectres de photoluminescence (PL) de l'Alq₃ et du DCM2.

On observe dans la Figure III.23 une émission verte à 530 nm avec un léger épaulement vers 440 nm en l'absence de DCM2 dans la structure. Ces émissions sont attribuées à l'Alq₃ et au NPB respectivement. Comme attendu, les trous franchissent l'interface NPB/CBP et après traversée de la matrice atteignent l'Alq₃ où ils donnent des excitons et par conséquent une émission verte. L'émission bleue en plus faible quantité quant à elle, provient de quelques trous n'ayant pas franchi la barrière qui devient alors le second lieu de recombinaison. En introduisant le DCM2 à $d = 163.5$ nm de l'interface CBP/Alq₃, c'est-à-dire au niveau de l'interface NPB/CBP, on observe un spectre d'émission verte sans bleu ni rouge. Pour l'absence de bleu, on l'explique par un transfert très efficace du NPB vers le DCM2. Pour l'absence de rouge, comme la couche émettrice se trouve à un « zéro » du champ rouge (semblable à celui de l'Ir(btp)₂), même si quelques excitons parviennent à se former dans le DCM2 (directement ou suite à un transfert depuis des excitons NPB ou CBP), ils ne donnent pas de lumière rouge. Lorsque l'émetteur rouge se trouve au centre de la matrice, $d = 85.5$ nm, on observe un spectre composé d'un pic vert toujours attribué à l'Alq₃ et d'un pic rouge supérieur à celui du vert, dû au DCM2. En revanche, pour $d = 36.5$ nm, le rouge diminue de nouveau avec une égalité des deux pics. On en conclut que l'émission rouge observée suit le champ optique, comme représenté en Figure III.24. En effet, l'intensité est minimum au bord et maximum au centre. Cependant, on remarquera que pour $d = 6.5$ nm, l'intensité augmente fortement, ce qui est signe du transfert de Förster entre les deux molécules d'Alq₃ et de DCM2 (avec un champ optique non nul).

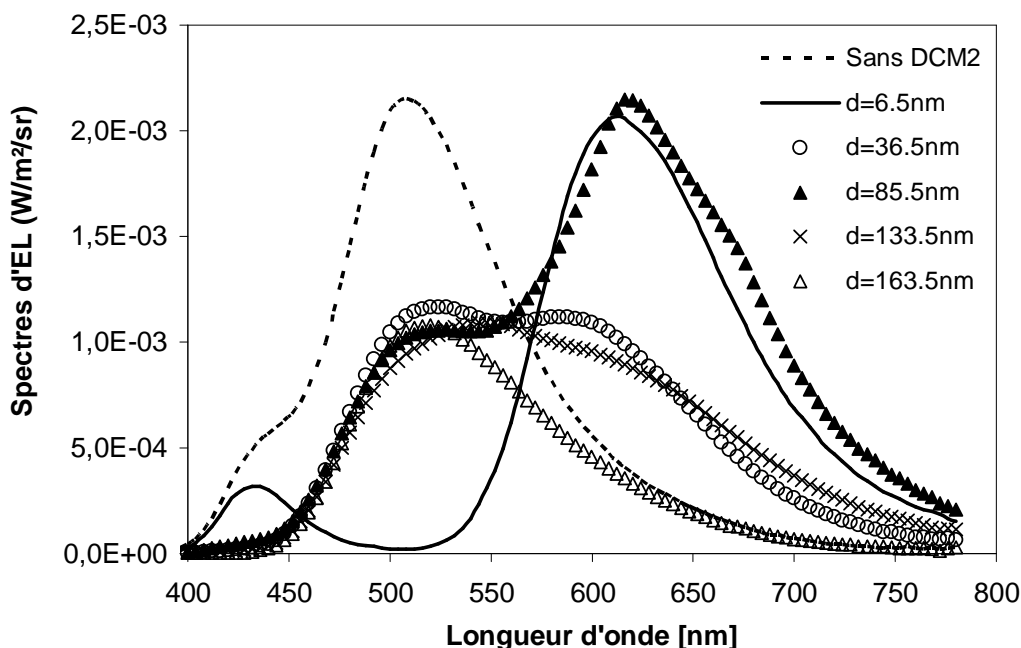


Figure III.23 : Spectres d'EL pour différentes positions du DCM2 pour $J=33\text{mA/cm}^2$.

La comparaison entre le champ optique simulé (en intégrant le spectre d'émission du DCM2) et les points expérimentaux pour différentes positions d est donnée en Figure III.24. On observe dans le cas du DCM2 une émission qui correspond à un maximum au centre, minimale lorsque le DCM2 se trouve proche de l'interface NPB/CBP et une forte remontée lorsque le DCM2 est proche de l'Alq₃. Ainsi l'émission de lumière rouge observée ne provenant pas d'états triplets, l'émission observée provient nécessairement des recombinaisons directes. Mis à part le cas $d = 6.5 \text{ nm}$, les résultats observés ici sont identiques à ceux observés dans la Figure III.19 avec l'Ir(btp)₂, ce qui signifie que dans le cas d'Ir(btp)₂, l'émission de lumière provient également des recombinaisons directes. En d'autres termes, un certain nombre de trous ont franchi la barrière NPB/CBP : celle-ci est une sorte de « passoire à trous ».

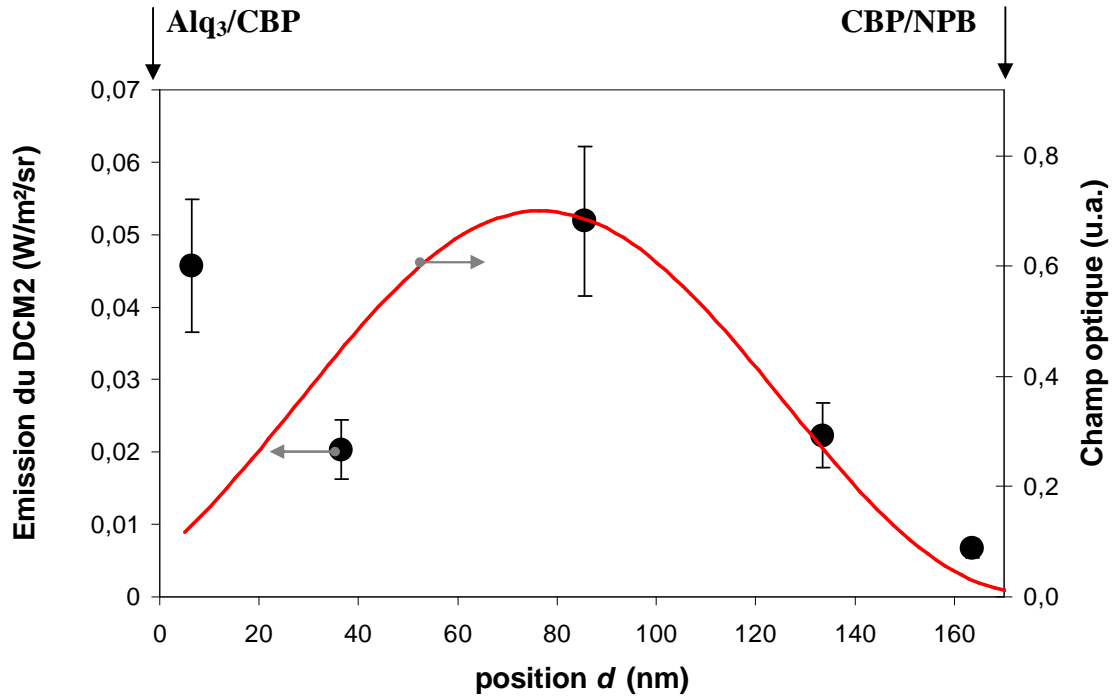


Figure III.24 : Effet de la position de (5×0.2 nm) de DCM2 dans le CBP. Le champ optique simulé correspond à l'intégration du spectre de PL du DCM2 (de 550 à 780 nm).

Comparée aux OLEDs standards, notre structure à base d' $\text{Ir}(\text{btp})_2$ est très sensible à la variation du champ optique : il s'agit d'une conséquence directe de l'épaisseur importante de la diode. Notre structure présente un maximum du champ (pour l'émission d' $\text{Ir}(\text{btp})_2$) au centre de la couche CBP ce qui permet de différencier la contribution des recombinaisons directes (en suivant le champ) de la diffusion (décroissance exponentielle depuis les « bords » du CBP). Dans notre cas, l'effet de microcavité domine tellement que nous ne pouvons extraire des résultats expérimentaux aucun effet (quantitatif du moins) de diffusion des excitons. L'approche qui consiste à supprimer numériquement l'effet du champ sur les points expérimentaux ne convient pas du fait de multiples incertitudes (l'épaisseur ou l'indice de réfraction du matériau, par exemple) lors de la simulation ou de la fabrication de l'OLED et surtout les incertitudes dues au manque de répétabilité des expériences dès qu'elles ne sont pas menées le même jour dans le même batch ou simplement à cause des défauts de gravure, ou du nettoyage des substrats. Ces résultats montrent à quel point l'effet de microcavité est présent dans les structures épaisses, même s'il n'est pas toujours correctement pris en compte.

En conclusion de ces premiers résultats, nous avons montré la présence et l'importance des recombinaisons directes et l'effet de la répartition du champ optique dans une structure d'OLED épaisse. Avant de s'intéresser à la mesure des paramètres de diffusion des excitons triplets, il faut alors redéfinir une nouvelle structure et prendre en compte tous ces phénomènes. Plusieurs résultats expérimentaux ont montré que l'interface NPB/CBP n'est pas une barrière des trous comme envisagé. Au contraire, l'interface CBP/BCP semble très intéressante pour la quantification de la diffusion des excitons.

En effet, si l'interface NPB/CBP n'est pas d'une grande utilité ici puisqu'elle ne joue pas son rôle de zone de recombinaison, il n'en est pas de même de l'autre côté du CBP : au niveau de l'interface CBP/BCP, si on analyse plus en détails la courbe de la Figure III.19, on aperçoit une légère remontée de l'émission de l'Ir(btp)₂ lorsque $d = 2.5$ nm. Le champ optique à cette position étant au contraire en décroissance, on ne peut attribuer cette légère hausse du rouge aux recombinaisons directes qui ont lieu partout dans la couche CBP. Deux explications possibles à ce phénomène : (1) comme le BCP est un bon bloqueur de trous, les trous bloqués proche de l'interface CBP/BCP permettent un bon piégeage des électrons et donc une formation des excitons directement dans le phosphorescent rouge puisque d vaut seulement 2.5 nm. (2) Puisque la couche dopée est proche de la ZR, la diffusion des triplets et/ou des singulets peut expliquer aussi l'augmentation observée.

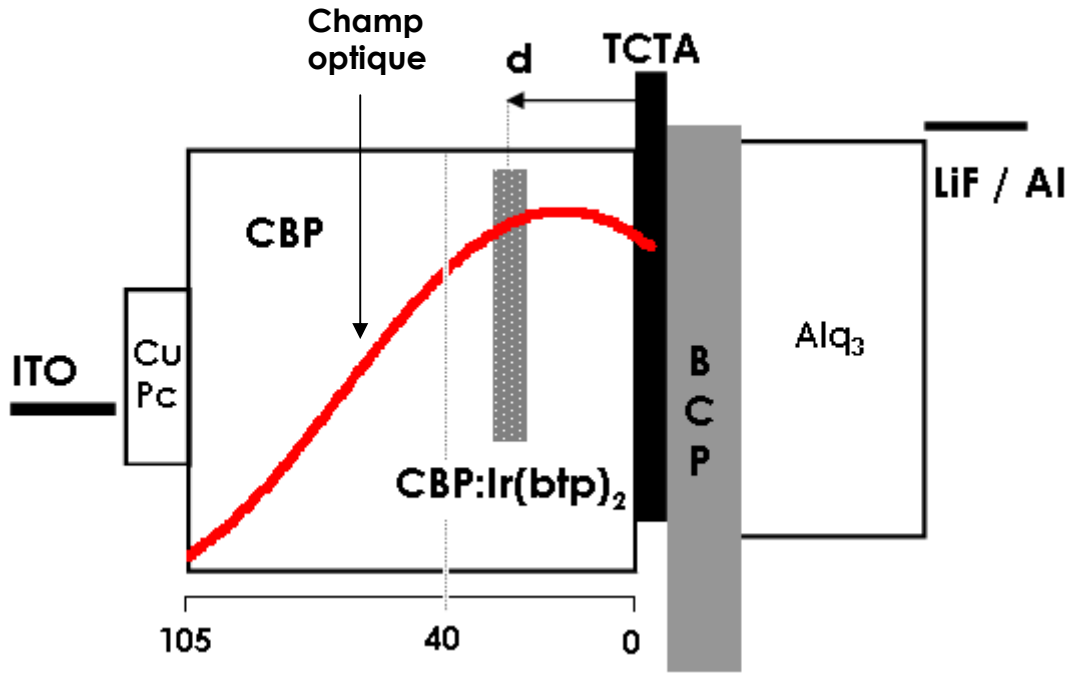
Nous allons maintenant définir une structure permettant d'utiliser proprement et seulement une unique zone de recombinaison.

4 – Diode optimisée et résultats

a) Structure de l'OLED optimisée

D'après les résultats précédents, la structure idéale pour mesurer la longueur de diffusion est une hétérostructure contenant une seule ZR et le matériau dont on veut déterminer la longueur de diffusion des triplets. L'hétérojonction doit bloquer à la fois les électrons et les trous pour empêcher les recombinaisons directes. Les épaisseurs doivent être choisies de telle sorte à travailler à champ optique constant.

Nous proposons dans la nouvelle structure (voir Figure III.25) plusieurs modifications. D'abord pour des raisons techniques (le nombre de creusets de l'évaporateur étant de 8), le NPB est supprimé. Cela ne gêne en rien au fonctionnement de l'OLED puisque nous avons montré que la barrière NPB/CBP ne joue pas de rôle primordial à la détermination des paramètres de diffusion. Comme les trous sont bloqués au niveau du BCP, l'insertion de 5nm de TCTA (4,4',4''-tris(carbazol-N-yl)-triphenylamine) en tant que bloqueur d'électrons permet de bloquer les deux types de charges. Ainsi on est en présence d'une vraie ZR composée d'un bloqueur de trous (BCP) et d'un bloqueur d'électrons (TCTA). Afin de bloquer les électrons provenant du BCP, nous avons choisi une épaisseur de 5 nm de TCTA qui suffit probablement sauf peut-être à fort courant (voir plus loin). Une épaisseur inférieure aurait permis aux électrons, via l'effet tunnel, d'atteindre le CBP. Une épaisseur plus grande aurait, quant à elle, empêcher la formation des excitons CBP. L'autre modification importante apportée à cette nouvelle structure est le choix des épaisseurs des différentes couches de l'OLED. Les épaisseurs sont optimisées par des simulations optiques de telle sorte à obtenir un champ optique (pour l'émission de l'Ir(btp)₂) constant sur environ 40 nm, comme indiqué dans la Figure III.25, depuis l'interface CBP/TCTA d'où les excitons triplets du CBP diffusent. Les épaisseurs des couches CuPc, CBP, TCTA, BCP et Alq₃ sont respectivement 10, 105, 5, 10 et 50 nm.



(100-d) CBP/ 5 CBP : 8% Ir(btp)₂/ d CBP/ 5 TCTA/ 10 BCP/ 50 Alq₃

Figure III.25 : Optimisation du champ optique. Les épaisseurs de la nouvelle structure sont : 10nm de CuPc, 105 nm de CBP au total (la couche 5 nm de CBP dopée à 8 % d'Ir(btp)₂ est insérée à $0 \leq d \leq 40$), 5 nm de TCTA, 10 nm de BCP et 50 nm d'Alq₃.

Le profil du champ optique dessiné sur la structure de la Figure III.25, montre que l'intensité à $d = 0$ (correspondant à l'interface CBP/TCTA) est approximativement la même qu'à $d=40$ nm de l'interface. Nous pourrions alors différencier facilement d'éventuelles recombinaisons directes de la diffusion, à condition que la longueur de diffusion des excitons soit au maximum de l'ordre de 40 nm.

Les électrons et les trous sont alors bloqués de part et d'autre de l'interface TCTA/BCP. Nous fixons l'origine $d = 0$ nm, comme indiqué dans la Figure III.25, au niveau de l'interface CBP/TCTA, car c'est à cette position que se forment les excitons dont on cherche la longueur de diffusion. De plus, les excitons formés dans le CBP à $d = 0$ nm ne peuvent diffuser que dans le CBP, le gap du TCTA étant plus important que celui du CBP.

Les conditions expérimentales sont celles déjà décrites précédemment. L'effet de la position de la couche dopée n'a aucun effet sur le transport des charges électriques et on retrouve des

caractéristiques I-V identiques (non présentées ici) pour différents d . Cependant la forme du spectre d'EL est différente, comme indiqué par la Figure III.26 pour $d = 12.5$ nm.

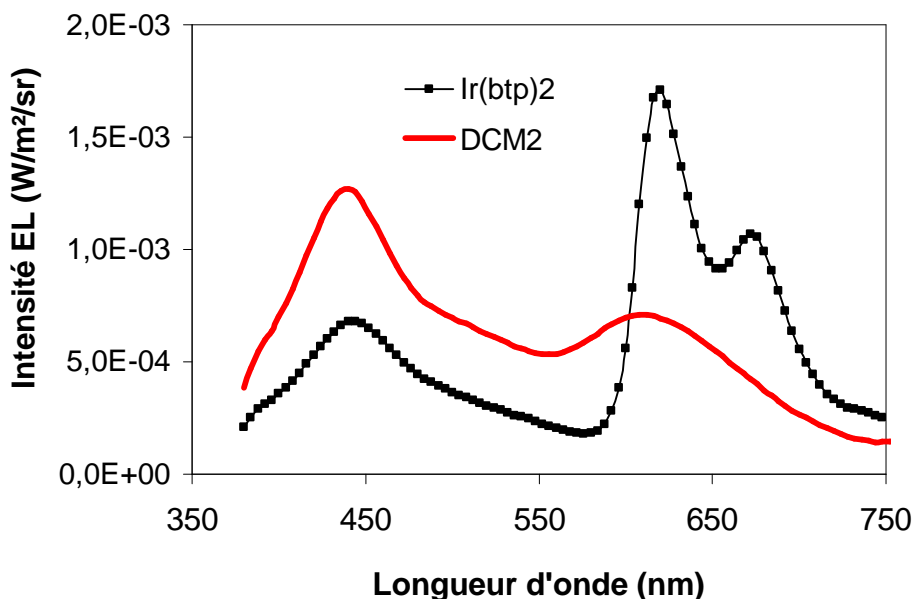


Figure III.26 : Spectres d'électroluminescence (EL) de l'OLED optimisée pour 5 nm de CBP dopée soit par 8 % d'Ir(btp)₂ ou par 1.7 % de DCM2 pour $d = 12.5$ nm à $J = 15$ mA/cm².

Le spectre présente deux parties distinctes. On observe d'abord le pic large bleu à 440 nm, avec sa partie linéaire de 480 à 580 nm, qui ne peut ni être dû au NPB, car il est absent dans la structure, ni au TCTA et ni au CBP car ils présentent simplement un seul pic plus fin. En revanche, nous pouvons affirmer que cet étalement du bleu au vert est probablement dû à des exciplexes se formant à l'interface TCTA/BCP entre les molécules du TCTA pour les trous et celles du BCP pour les électrons (voir Figure III.27).

Parmi ces exciplexes, une partie transfère son énergie aux molécules CBP qui elles-mêmes transfèrent, après leur diffusion, au dopant Ir(btp)₂, ce qui explique l'émission de 580 à 750 nm due aux molécules d'Ir(btp)₂, facilement reconnaissable avec ses deux pics.

Revenons à l'exciplexe TCTA/BCP. Les phénomènes donnant potentiellement naissance à ces exciplexes sont nombreux et complexes. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour les appréhender correctement, ce qui sort du cadre de cette thèse. Pour la suite, seul le pic rouge, relié à la diffusion, nous préoccupera. Mais on peut envisager par

exemple les points suivants afin d'affiner la compréhension des phénomènes physiques conduisant à la création d'excitons triplets CBP à l'interface TCTA/BCP, en particulier via les exciplexes :

- Exciplexe (Förster) \rightarrow singlet du CBP (ISC) \rightarrow triplet du CBP ;
- Electron \rightarrow effet tunnel à travers le TCTA puis recombinaison ;
- Exciton TCTA qui diffuse à travers le TCTA et « saute » sur le BCP...

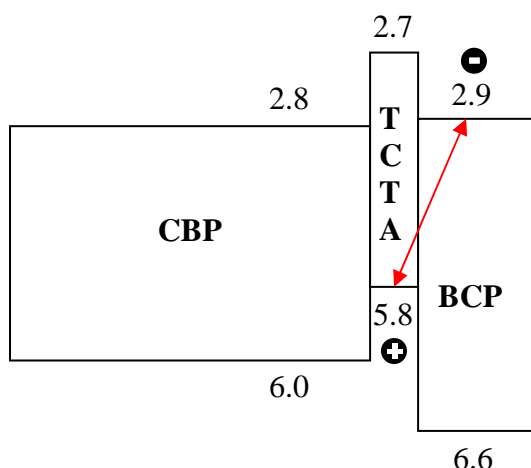


Figure III.27 : Mise en évidence des exciplexes dans l'interface TCTA/BCP.

Nous venons d'optimiser la zone de recombinaison de la nouvelle structure de l'OLED. Nous avons également choisi les épaisseurs de manière à travailler à champ optique constant. Maintenant, en faisant varier la position de la couche de 5 nm de CBP dopée par 8 % de l'Ir(btp)₂, nous allons de la même manière que précédemment mesurer la quantité d'EL due à l'émission du phosphorescent rouge.

Avant d'aller plus loin, nous devons nous assurer que la variation attendue est réellement due à un phénomène de diffusion des excitons triplets. Pour cela, l'utilisation d'un émetteur fluorescent rouge permettra de donner cette information puisqu'il émet de la lumière seulement par les excitons singulets, et que le transfert d'énergie des triplets du CBP aux singulets du DCM2 ne peut avoir lieu. Le DCM2 par exemple, émettant à 620 nm, convient puisqu'il est souvent utilisé dans les OLEDs fluorescentes en tant que dopant émetteur rouge[149]. Comme les enveloppes spectrales de l'Ir(btp)₂ et du DCM2 de 580 à 750 nm sont quasi identiques (voir Figure III.26), la distribution du champ optique ne sera pas modifiée. Pour comparer avec le dopage à 8 % de phosphorescent, nous utilisons 5 nm de la matrice CBP dopée par 1.7 % de DCM2, ce qui suffit pour observer l'émission du DCM2.

Pour un même courant, l'émission bleue autour de 450 nm est plus importante lorsque le DCM2 est utilisé en tant que dopant que lorsque l'Ir(btp)₂ est utilisé. C'est le caractère piègeur de charges du phosphorescent [151] qui explique probablement cette différence. En effet, comme une partie des trous est bloquée par le phosphorescent, le nombre d'excitons formés à l'interface TCTA/BCP est donc diminué.

D'autre part, les émissions des deux matériaux (DCM2 et Ir(btp)₂) ne sont pas directement comparables, du fait de la différence des rendements (en photoluminescence notamment).

Les OLEDs à base de DCM2 en dopage ont été réalisées en considérant deux positions distinctes $d = 12.5$ et $d = 42.5$ nm, qui sont suffisamment éloignées de la ZR TCTA/BCP pour négliger la diffusion des excitons singulets (Figure III.28). A ces deux positions, le champ optique est considéré comme égal. L'intensité de l'émission du DCM2 pour $d = 12.5$ nm est à peine 20 % plus grande que pour $d = 42.5$ nm à $J = 3.3$ mA/cm², ce qui est comparable à la faible variation du champ optique entre ces deux positions d'une part et aux incertitudes de mesures lors de la caractérisation d'autre part. Pour le cas du CBP dopé par l'Ir(btp)₂, la variation est bien plus importante : on observe cinq fois plus de lumière pour $d = 12.5$ nm que pour $d = 42.5$ nm. Par conséquent, cette variation de l'intensité de rouge émise ne peut être due qu'à un phénomène de diffusion des triplets.

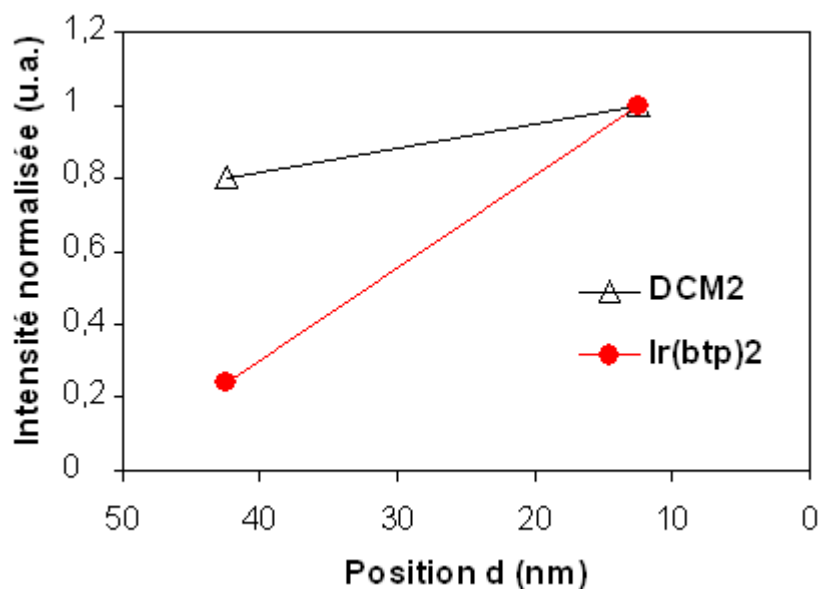


Figure III.28 : Comparaison de l'intensité de rouge du DCM2 et de l'Ir(btp)₂ émise pour les deux positions $d = 12.5$ nm et $d = 42.5$ nm.

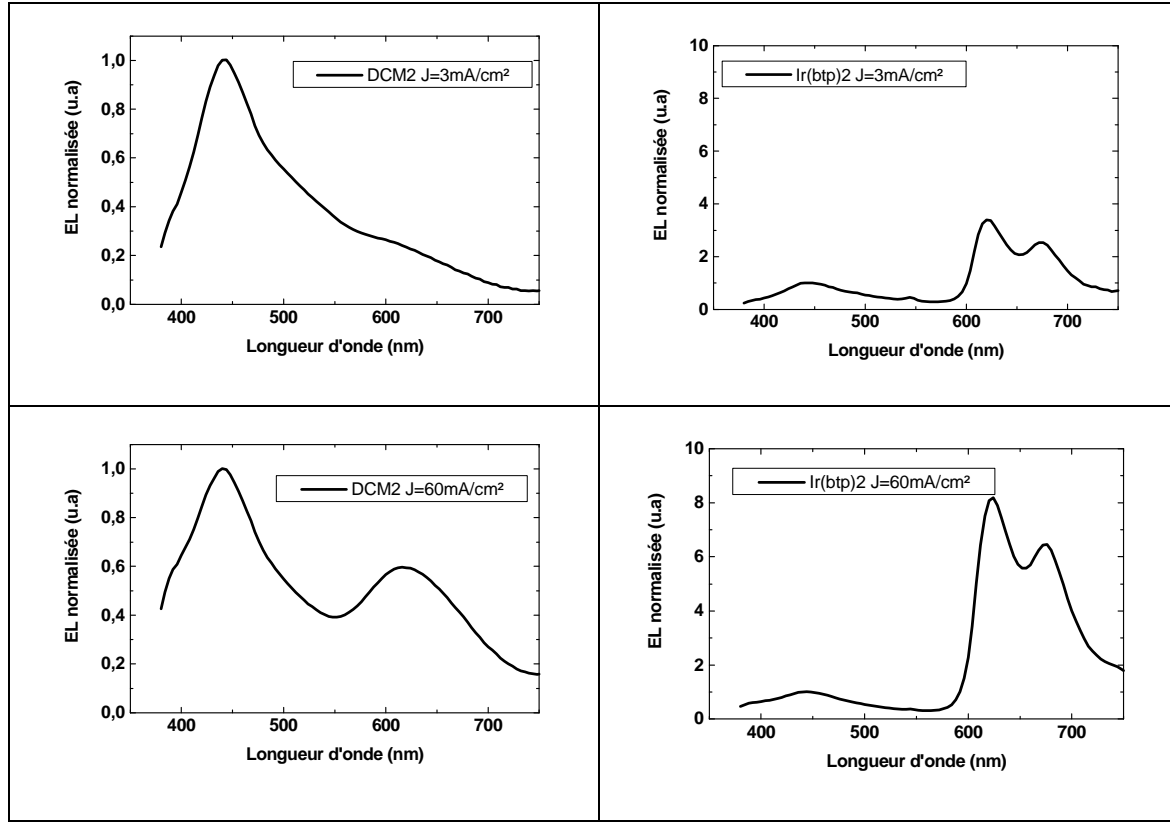
Influence du courant :

Dans le cas du CBP:DCM2 placée à 42.5 nm comme dans l'Ir(btp)₂, la variation de la couleur d'émission de l'OLED passe du bleu-ciel (émission correspondant aux exciplexes) au rouge en passant par du magenta lorsque la densité de courant croît de 3 à 60 mA/cm² (Figure III.29 (a)). Ceci provient du fait que l'interface TCTA/BCP, vis-à-vis des électrons, fonctionne différemment selon la valeur du courant. Ainsi sous faible injection, correspondant à une densité de courant inférieure à 30 mA/cm² d'après la courbe de DCM2 (Figure III.29 (b)), les électrons sont effectivement bloqués à cette interface. En augmentant la densité des électrons, le TCTA ne joue plus le rôle de bloqueur d'électrons, et une quantité d'électrons non négligeable réussit à traverser ce dernier pour donner des recombinaisons directes et donc de l'émission rouge du dopant. C'est ce qui explique une forte croissance de l'émission DCM2 à partir de $J = 30 \text{ mA/cm}^2$.

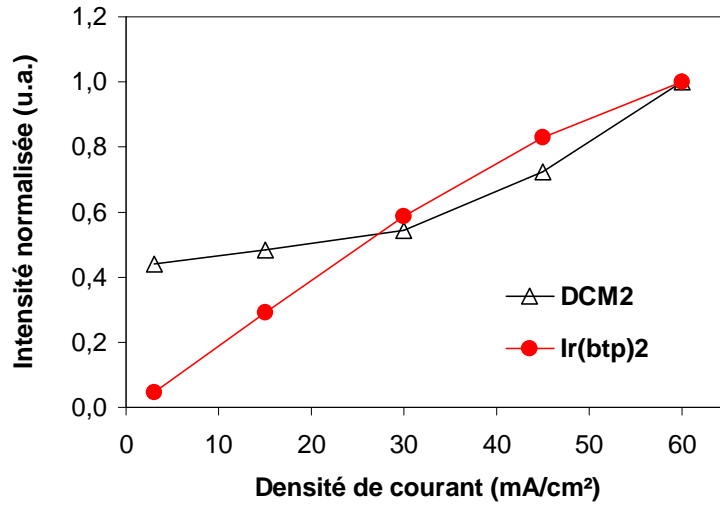
Les mécanismes mis en jeu pour expliquer le comportement du TCTA sont actuellement à l'étude.

b) Résultats : Détermination de L_d

Pour mesurer la quantité de rouge émise pour chaque position de la couche, le spectre d'émission de l'Ir(btp)₂ est intégré (de 550 à 780 nm), puis on divise par l'intensité d'émission intégrée du bleu. Les résultats de cette intensité en fonction de la position d ainsi que l'ajustement numérique (on y reviendra) sont donnés en Figure III.30 pour une densité de courant $J = 3.3 \text{ mA/cm}^2$ correspondant à un courant de 1 mA. La barre d'erreur des points expérimentaux vaut toujours 20 %. Pour éviter la présence d'autres phénomènes physiques dans nos mesures lors du fonctionnement de l'OLED, comme la diffusion des excitons singulets a lieu sur quelques nanomètres, le premier point a été mesuré à 5 nm de l'interface CBP/TCTA, ce qui correspond dans notre convention (voir Figure III.25) à $d = 7.5 \text{ nm}$ (la distance entre le TCTA et le milieu de la couche de 5 nm dopée). A première vue, la Figure III.30 montre une décroissance de l'intensité lorsqu'on s'éloigne de la zone de recombinaison. Comme le champ optique est considéré comme constant, nous pouvons affirmer que cet effet est dû à une diffusion d'excitons triplets du CBP avant leur transfert d'énergie aux molécules du phosphorescent.



(a)



(b)

Figure III.29 : (a) : Spectres normalisés par rapport au bleu pour $J = 3 \text{ mA/cm}^2$ et $J = 60 \text{ mA/cm}^2$ pour le DCM2 (à gauche) et pour l'Ir(btp)₂ (à droite). (b) : Influence de la densité de courant sur l'intensité (relative au bleu) normalisée émise par le DCM2 et par l'Ir(btp)₂ pour la position $d = 42.5 \text{ nm}$.

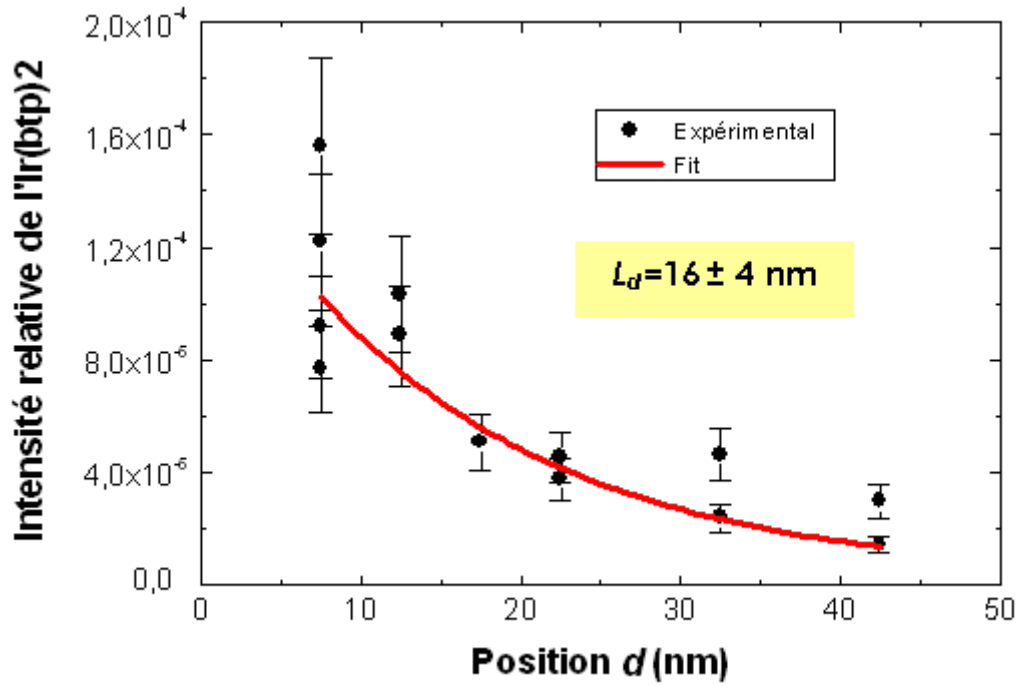


Figure III.30 : Variation de l'émission rouge de l'Ir(btp)₂ en fonction de la position de la couche dopée dans la structure optimisée pour $J = 3.3$ mA/cm². Les points noirs correspondent aux points expérimentaux avec une barre d'erreur de $\pm 20\%$, en trait plein, il s'agit de la simulation numérique qui prend en compte à la fois les recombinaisons directes et la diffusion. (Voir plus loin).

On remarque une forte dispersion des points expérimentaux pour la position $d = 7.5$ nm, dépassant alors la barre d'erreur fixée à $\pm 20\%$. Lors des expériences, nous avons rencontré des problèmes au niveau de la qualité des substrats. Très souvent, on voit apparaître des inhomogénéités (traces de scotch anti-acide utilisé lors de la gravure, traces de solvants, ou tout simplement de nombreuses poussières de l'environnement ambiant) qui peuvent expliquer la forte dispersion observée.

c) Influence du courant sur L_d

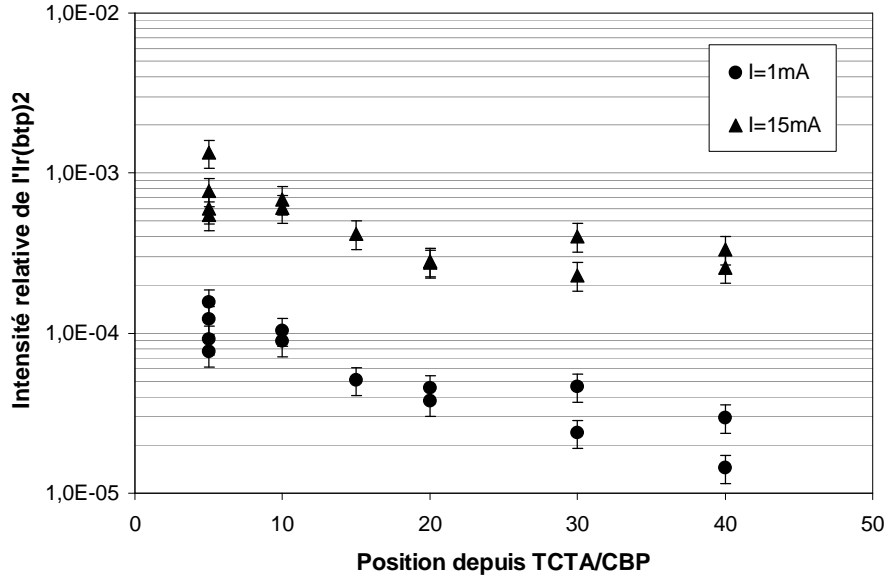


Figure III.31 : Emission rouge de l'Ir(btp)₂ pour I=1mA et I=15mA en échelle logarithmique (ordonnées).

On donne dans la Figure III.31 la même information que précédemment mais pour deux valeurs de courant extrêmes : 1 mA et 15 mA. On observe pour un courant plus important que la courbe fait apparaître une forme de plateau à partir de $d = 20$ nm. On attribue la présence de ce plateau aux recombinaisons directes dans la couche dopée, déjà prévisibles.

Rappelons que la longueur de diffusion recherchée ici est une longueur de diffusion effective, plutôt qu'une longueur de diffusion obtenue à partir du modèle complet tenant compte des annihilations T-T, car nos données expérimentales sont trop dispersées pour les raisons précitées. Cette longueur de diffusion $L_d(J)$ dépend de la densité de courant J .

D'autre part, nous avons vu (voir Figure III.31) qu'il existe des recombinaisons directes, non négligeables, fonction également de la densité de courant J . On notera la quantité de recombinaisons directes $A(J)$.

En tenant compte du profil du champ optique $E_{opt}(d)$, qui ne varie pas avec J , pour une position d donnée, le modèle utilisé pour « fitter » les points expérimentaux est donc le suivant :

$$I(d, J) = \left[A(J) + B(J) \exp\left[-\frac{d}{L_d(J)}\right] \right] \times E_{opt}(d) \quad (10)$$

où $I(d, J)$ représente l'intensité de l'émission de lumière pour une position d du phosphorescent rouge à une densité de courant J , $L_d(J)$ est la longueur de diffusion des excitons triplets du CBP tenant compte de la densité de courant J , le rapport $A(J)/B(J)$ donne la proportion de lumière émise par recombinaisons directes par rapport à celle émise *via* la diffusion des excitons triplets. $E_{opt}(d)$ est la valeur du champ optique du rouge pour une position d . Les paramètres A , B et L_d dépendent de la densité de courant J traversant le dispositif. Les excitons singulets du CBP peuvent soit se désexciter directement de manière radiative à la ZR, dans ce cas on aura une émission bleue dont on tient déjà compte, soit diffuser sur à peine quelques nanomètres (< 10 nm) [47] avant de transférer leur énergie aux excitons de l'Ir(btp)₂, qui à leur tour émettent de la lumière rouge. Dans tous les cas, la quantité d'excitons singulets participant à l'émission rouge du spectre est minime comparée à la quantité d'excitons triplets plus nombreux [14]. Pour cette raison, l'influence des excitons singulets sera négligée pour la détermination de la longueur de diffusion des excitons triplets.

Pour confronter le modèle plus précisément à l'expérience, nous devons faire quelques progrès dans la répétabilité des expériences, car c'est clairement ce qui nous limite pour l'instant.

La Figure III.32 représente la quantité relative de rouge de l'Ir(btp)₂ en fonction de la position, pour différents courants. Par souci de clarté, nous n'avons pas représenté les points expérimentaux, mais seulement les ajustements numériques correspondant, en utilisant l'équation (10).

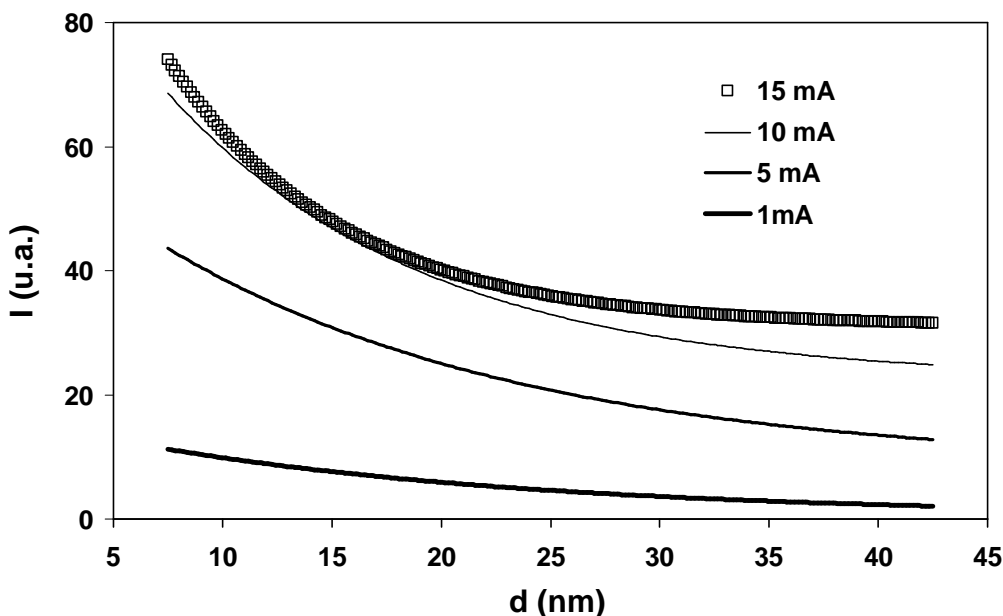


Figure III.32 : Tracé des ajustements des données expérimentales pour différents courants.

Lorsque le courant croît de 1 à 15 mA, nous observons toujours ce phénomène de décroissance, mais avec l'apparition d'un plateau – attribué aux recombinaisons directes dans la couche dopée - pour de grandes distances d . Ce comportement en fonction du courant était prévisible d'après les résultats précédents sur le DCM2, puisque le TCTA, bloqueur d'électrons, ne bloque pas la totalité des charges. Ce blocage devient de plus en plus faible lorsque le courant augmente.

Les ajustements numériques obtenus en utilisant l'équation (10) sont donnés en Figure III.32. Ainsi la longueur de diffusion des triplets du CBP est évaluée à 16 ± 4 nm pour un courant de 1 mA. Ce résultat est cohérent avec certaines mesures de la diffusion des triplets de la bibliographie présentée précédemment : $L_d = 8.3 \pm 1$ nm [74], $L_d = 14 \pm 3$ nm [14], pour des valeurs de courant proches.

Dans la Figure III.32, on remarque que la densité de courant a une forte influence sur l'intensité. En augmentant le courant, on observe l'apparition d'un plateau qui devient de plus en plus important, signe de l'augmentation du nombre de recombinaisons directes qui ont lieu dans la couche du phosphorescent. Nous avons évalué le rapport $A(j)/B(j)$ en fonction de la densité de courant J (Figure III.33).

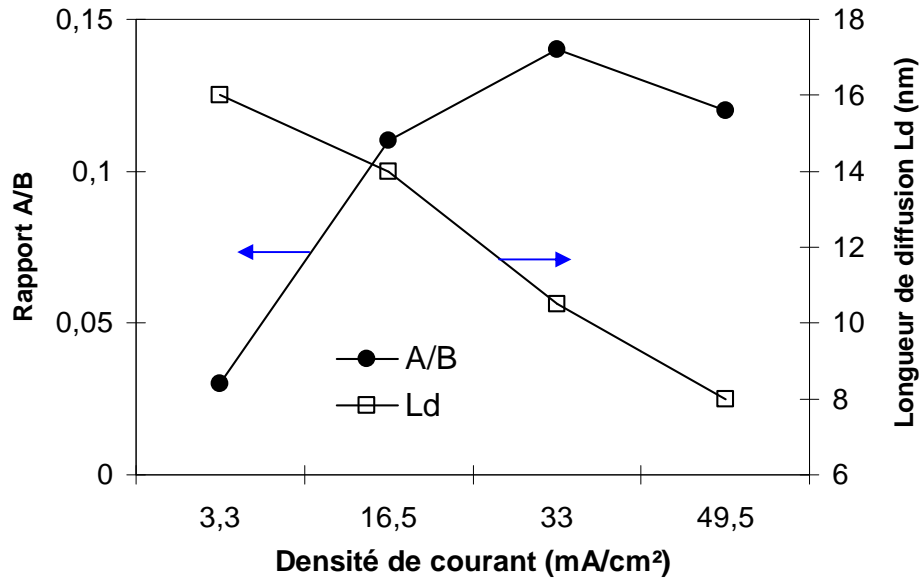


Figure III.33 : Effet de la densité de courant sur la longueur de diffusion.

On remarque comme attendu que ce rapport augmente en fonction de J . En revanche, la longueur de diffusion L_d décroît en fonction de la densité de courant. L_d diminue de 16 nm pour $J = 3.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ à 8 nm pour $J = 49.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. On explique ce résultat par le fait que sous l'augmentation du courant, la densité des excitons triplets augmente et les annihilations T-T deviennent plus importantes.

5 – Conclusion

Après une mise en place des concepts et des équations régissant la diffusion des particules (excitons) dans un milieu continu, nous avons établi la relation permettant de déterminer la longueur de diffusion des excitons (singulets et triplets).

A partir de la structure de l'OLED de base utilisée dans le chapitre II, nous avons mesuré avec une méthode relativement simple, en considérant les spectres d'EL, la longueur de diffusion des excitons singulets du NPB et du DPVBi. L'existence d'une zone de recombinaison franche NPB/DPVBi a permis, dans la partie **III.C**, d'aboutir à des valeurs typiques de diffusion d'excitons singulets et nous avons estimé : $L_d = 4.9 \pm 1$ nm dans le NPB et $L_d = 8.7 \pm 0.6$ nm dans le DPVBi. Ces mesures permettent alors d'optimiser la taille d'une matrice dopée par exemple pour aboutir à de bonnes performances ; nous avons ainsi montré au chapitre II que la couleur de l'OLED pouvait être contrôlée par ce biais.

Nous avons également déterminé, dans la partie **III.D**, la longueur de diffusion des excitons triplets d'une matrice très utilisée dans le domaine des OLEDs : le CBP. Les phosphorescents sont souvent dopés dans cette matrice pour aboutir à de bons rendements. Nous sommes partis d'une structure d'OLED récente et efficace pour déterminer L_d du CBP. Nous avons cherché à localiser la zone de recombinaison en s'appuyant sur des résultats expérimentaux. Finalement, la complexité de la diode fait intervenir 2 ZR qui sont le NPB/CBP et le CBP/BCP, ce qui gêne pour la détermination de L_d . Une structure spécifique dite « Hole Only » a été alors mise en place pour étudier le blocage des trous par le CBP : il apparaît que la barrière NPB/CBP n'en est pas vraiment une, mais laisse largement passer les trous. Il existe certainement 2 ZR, mais il est délicat de distinguer l'importance de chacune d'elles. L'autre caractéristique importante pour déterminer la longueur de diffusion des excitons triplets est l'épaisseur totale de l'OLED dépassant 200 nm, ce qui implique des tensions de seuil très élevées. Mais ce sont surtout les phénomènes de microcavité qui doivent être pris en compte. Nous avons alors abouti à une diode optimisée, composée d'une seule ZR TCTA/BCP et un champ optique constant sur 40 nm. L'utilisation du DCM2, en tant qu'émetteur fluorescent a permis de contrôler que les mesures sont bien celles de la diffusion d'excitons. La longueur de diffusion a pu être ainsi estimée à $L_d = 16 \pm 4$ nm. L'influence de la densité de courant sur L_d a été également étudiée, et L_d effective décroît à 8 nm pour un courant 15 fois plus important.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le contrôle de la couleur d'émission d'une diode électroluminescente organique (OLED) par l'étude de la diffusion des excitons était l'objectif principal de cette thèse.

Chapitre I :

Après une introduction au domaine des matériaux organiques pi-conjugués, nous avons évoqué les différents mécanismes physiques intervenant dans le fonctionnement d'une OLED monocouche, avant d'en expliquer les principales limitations. Successivement, nous avons introduit les moyens d'améliorer chacune des étapes, comme l'injection des charges, le transport des charges, les recombinaisons et l'extraction de lumière.

Une attention particulière a été portée aux OLEDs Blanches (WOLEDs). Les différentes techniques pour les réaliser, la comparaison des performances obtenues, ainsi que les phénomènes physiques régissant leur fonctionnement ont fait l'objet d'une étude dans ce chapitre. Enfin les différents défis à relever par les spécialistes du domaine, pour aboutir à une OLED blanche efficace pour l'éclairage, ont été cités.

Chapitre II :

Dans ce chapitre, nous avons utilisé une fine couche émettrice jaune de Rubrène incorporée dans une matrice émettrice bleue pour aboutir à la réalisation d'un « curseur » chromatique, et à l'obtention un blanc très pur.

Après une phase d'optimisation de l'épaisseur de la couche de Rubrène, nous avons démontré que de bons résultats étaient atteints lorsque celle-ci était de l'ordre de la monocouche, à savoir 1nm environ. Une fois cette épaisseur optimisée, nous l'avons utilisée comme émetteur jaune en fine couche pour le contrôle de la couleur d'émission de l'OLED. La variation de sa position a permis l'obtention d'une couleur variant du bleue au jaune en passant par une OLED blanche de coordonnées chromatiques idéales ($x=0.33$; $y=0.32$) et d'un CRI de 74 pour un rendement quantique proche de 2 %. Enfin ces résultats ont été comparés à ceux obtenus par la technique de dopage.

Enfin, un nouvel émetteur jaune à base de carbazole ($\text{O}(\text{Cz}2\text{CN})_2$) a été utilisé aussi dans deux structures d'OLED différentes dopée et non-dopée pour montrer que comme dans le cas du Rubrène, il est possible de contrôler la couleur d'émission du dispositif. Nous avons obtenu des émissions bleues, jaunes et une lumière blanche « Warm White » de coordonnées

chromatiques proches de celles de l'illuminant A. La comparaison des performances des OLEDs à base de (OcCz2CN)₂ avec celles des dispositifs à base de Rubrène, molécule à rendement de fluorescence de référence, montre que les premières sont quatre fois inférieures à ces dernières.

Les résultats préliminaires sur la réalisation d'une WOLED phosphorescente à base d'un émetteur fluorescent bleu et de deux phosphorescents vert et rouge sont proposés en perspectives.

Chapitre III :

Une étude théorique sur la diffusion des excitons est proposée en première partie de ce chapitre. Les solutions de l'équation de diffusion sont données dans le cas de la diffusion « simple » des excitons (cas des singulets) et dans le cas plus complexe de la diffusion en présence d'interactions entre excitons (cas des triplets).

A partir de la structure de l'OLED de base utilisée dans le chapitre II, nous avons déterminé la longueur de diffusion des excitons singulets du NPB ($L_d = 4.9 \pm 1$ nm) et du DPVBi ($L_d = 8.7 \pm 0.6$ nm). L'effet du courant sur les valeurs de la longueur de diffusion L_d a été étudié, et confirme que l'effet des annihilations singulet-singulet est négligeable.

La diffusion des excitons triplets du CBP a fait l'objet d'étude de la troisième partie de ce chapitre. Nous sommes partis d'une première structure de diode, considérée comme optimale dans la littérature pour la mesure des triplets. Deux zones de recombinaison distinctes sont souvent considérées dans cette structure épaisse : l'une située entre le NPB et le CBP, et l'autre entre le CBP et le BCP. Malheureusement nos premiers résultats obtenus en déplaçant dans toute la matrice CBP une fine couche de CBP dopée par le phosphorescent rouge Ir(btp)₂, jouant le rôle de détecteur des triplets, sont contradictoires avec la présence de 2 ZR. En effet, l'intensité d'émission de l'Ir(btp)₂ suit exactement le profil du champ optique, ce qui est signe, *a priori*, de la présence des recombinaisons directes dans la matrice. Nous avons validé cette hypothèse à l'aide d'une structure similaire utilisant le DCM2, fluorescent rouge. Nous avons ensuite utilisé une nouvelle structure optimisée pour la détermination de L_d . D'abord la variation de la fine couche dopée se fait seulement sur quelques dizaines de nanomètres, pour éviter l'influence du champ optique. Ensuite, en insérant un bloqueur d'électrons du côté de l'interface CBP/BCP, une seule zone de recombinaison est exploitée : TCTA/BCP.

Là encore, pour détecter d'éventuelles recombinaisons directes, le DCM2 dopé dans le CBP placé suffisamment loin de la ZR révèle une présence de recombinaisons dans la couche. Après modélisation et ajustement numérique, nous avons estimé la longueur de diffusion des excitons triplets du CBP à $L_d = 16 \pm 4$ nm pour un courant $I = 1$ mA. Cette valeur L_d décroît en fonction du courant, et elle atteint 8 nm pour $I = 15$ mA.

PERSPECTIVES

PERSPECTIVES

Après l'étude approfondie sur la diffusion des états excités triplets dans une diode en fonctionnement, nous envisageons (les expériences sont en cours) de comparer les résultats numériques obtenus sur L_d , ainsi que les phénomènes physiques mis en jeu (en adoptant un modèle sur le transport plus complet en tenant compte des annihilations T-T) avec cette technique basée sur l'électroluminescence et ceux obtenus avec la technique basée sur la photoluminescence.

Perspectives à court terme :

- Affiner le modèle d'ajustement et la répétabilité des expériences pour essayer de tenir compte de l'annihilation T-T dans l'interprétation des résultats.
- Modéliser l'effet de la couche « sensible » d'Ir(btp)₂ sur la valeur de L_d : suivant que la couche laisse passer des excitons (cas « non-invasif ») ou que tous les excitons sont transformés en photons (cas « invasif »), on peut être amené à sur ou sous-estimer L_d .

Perspectives à long terme :

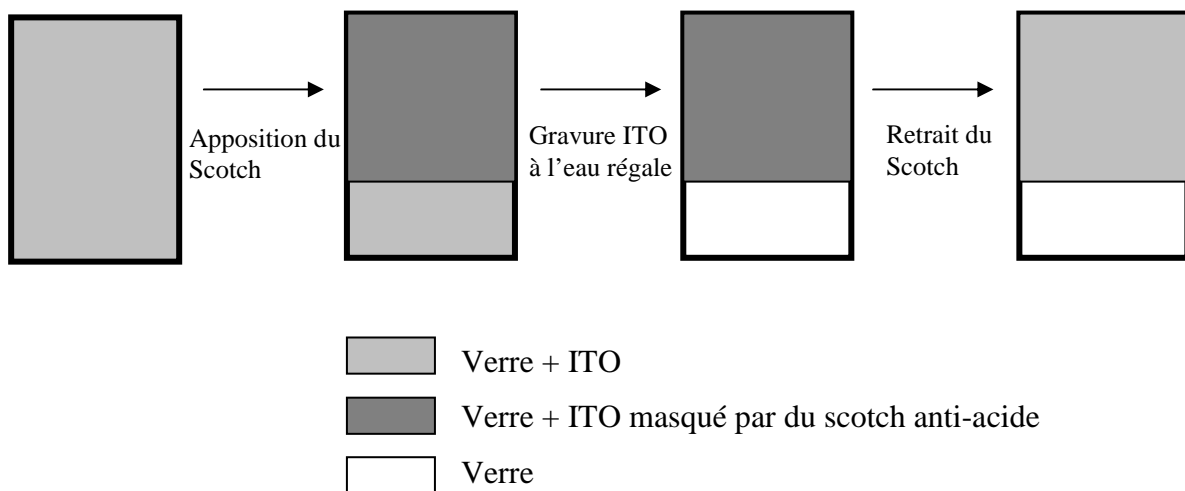
- A plus long terme, on peut envisager le test de nouveaux matériaux en s'appuyant sur cette méthodologie pour en trouver éventuellement avec des longueurs de diffusion L_d plus longues.
- Mesures précises par spectroscopie d'émission par rayons X (XPS) ou par rayons UV (UPS) des niveaux énergétiques HOMO/LUMO du NPB et du CBP pour une meilleure étude de l'interface NPB/CBP.
- Mesurer la longueur de diffusion par méthode optique (type temps de vol).
- Nanostructuration de l'OLED pour améliorer l'extraction lumineuse.

ANNEXES

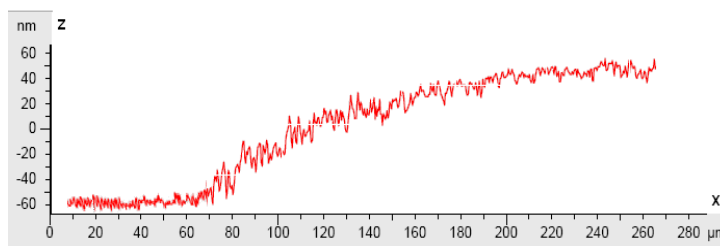
ANNEXE I : Procédures expérimentales

I. Préparation des substrats

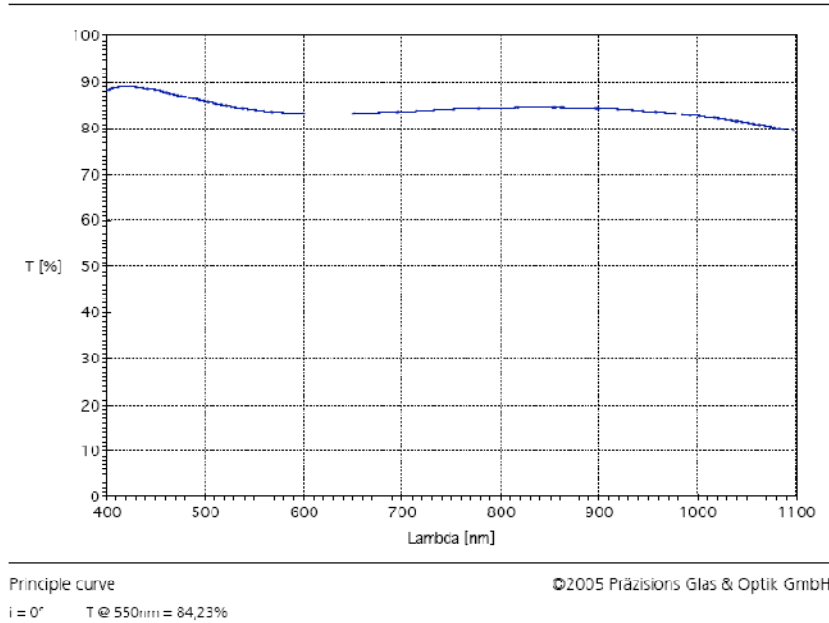
Les substrats constitués de plaques de verre 17 x 25 mm² recouvertes de 100 nm d'ITO sont fournis par la société allemande *PGO (prazisions glas & optik)*. Ils sont directement gravés en solution pendant 3 minutes à l'eau régale (HCL 9 :1 HNO₃) pour isoler les électrodes de prise de contacts lors des mesures électro-optiques. Ci-dessous, on donne la procédure de gravure d'ITO par la technique du scotch anti-acide.



Les résultats (non présentés ici) sur l'utilisation d'une résine photosensible Shipley en tant que masque pour la gravure à l'eau régale de l'ITO n'ont pas été concluants. En effet, cette résine ne résiste pas à ce mélange d'acides. Cependant une autre résine vendue par le japonais TOK serait résistante pour ce type d'applications. Par manque d'équipements nécessaires à la réalisation d'une photolithographie correcte, nous sommes revenus à la méthode traditionnelle pour la gravure d'ITO, à savoir l'utilisation du scotch en tant que masque. On donne ci-dessous le profil de la marche ITO gravé/ ITO non-gravé mesuré au profilomètre Dek-Tak.



CEC0205, 400-1100nm, Substrate thickness: 1,1mm



La figure ci-dessus donne la courbe de transmission ($\lambda = 400-1100$ nm) de l'ITO, commercialisé chez PGO, utilisé dans nos diodes. L'ITO transmet plus de 83 % de la lumière émise entre 400-800 nm.

Le protocole de nettoyage des échantillons gravés est le suivant :

- 1) Rinçage à l'eau dé-ionisée (DI) (x2)
- 2) Rinçage à l'acétone :
- 3) Rinçage à l'eau DI
- 4) Nettoyage au bac à ultrason :
 - 1x5' : 2% Savon (détergent) TFD4 + Eau DI
 - 3x5' : Eau DI
- 5) Rinçage au bac à ultrason :
 - 2x10' à l'acétone
 - 2x10' à l'isopropanol
 - 2x10' à l'eau DI
- 6) Etuvage : 1h/100°C

Des plots métalliques sont ensuite évaporés pour une prise de contact ultérieure au moment de la caractérisation des diodes. Les électrodes constituées de 10nm de chrome et 100 nm d'or sont déposées par évaporation thermique avec une vitesse de 0.1 nm/s et 0.5 nm/s

respectivement sous un vide de 10^{-6} mbar. Le schéma du substrat muni de ses contacts est donné ci-dessous.

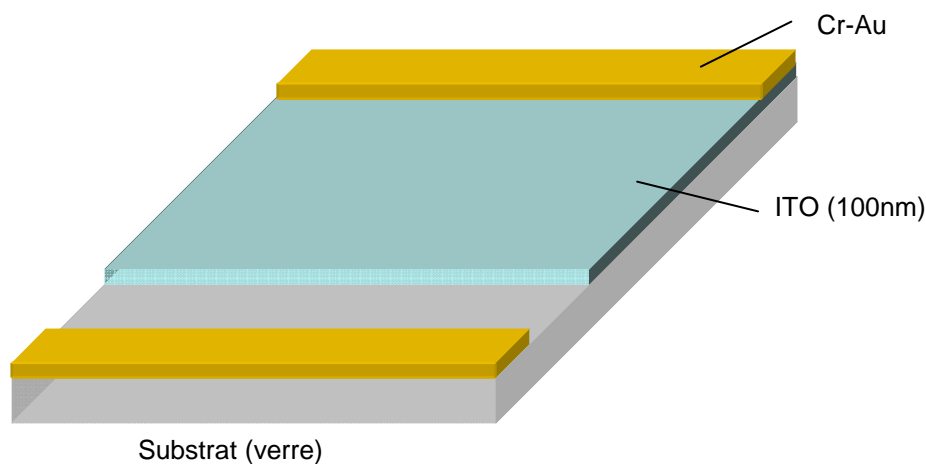


Schéma du substrat avec les contacts.

Avant le dépôt des organiques, les échantillons sont exposés à l'UV-Ozone durant 30 minutes. Les échantillons sont alors introduits dans le bâti d'évaporation proprement dit pour la fabrication de l'OLED.

II. Protocole expérimental du bâti d'évaporation

L'évaporation thermique par effet Joule est la technique classique utilisée par notre bâti de marque « MECA2000 ». Ce bâti d'évaporation est constitué de 8 creusets fixes (6 pour les organiques et 2 pour les métaux) munis de caches commandés automatiquement. Ces creusets disposés sur un plateau formant un cercle sont munis de cheminées afin d'éviter la contamination des creusets voisins. Deux balances à quartz fixes permettent la mesure *in situ* de l'épaisseur évaporée. L'une est placée entre les 2 creusets de co-évaporation, et l'autre proche des échantillons. Un système de refroidissement des balances à quartz est activé lors de l'évaporation. Les échantillons mobiles, solidaires du porte-substrat, sont placés environ à 50 cm des creusets. Un jeu de 4 masques mobiles (utilisation d'un seul masque à la fois) est situé juste devant les échantillons. Enfin un cache mobile est placé juste devant le masque sélectionné.

L'ensemble de ce bâti est introduit à l'intérieur d'une boîte à gants, en milieu inerte (N_2). Une pompe primaire et une pompe cryogénique sont utilisées pour faire le vide. Les matériaux utilisés sont introduits également dans la même boîte à gants. Les chargements en produits

des creusets se font généralement la veille, et l'évaporation ne débute qu'après quelques heures de pompage ($>3h$) avec un vide autour de 10^{-7} mbar. Le déroulement d'une série d'évaporation requiert entre 1h et 2h selon la complexité de l'OLED à réaliser.

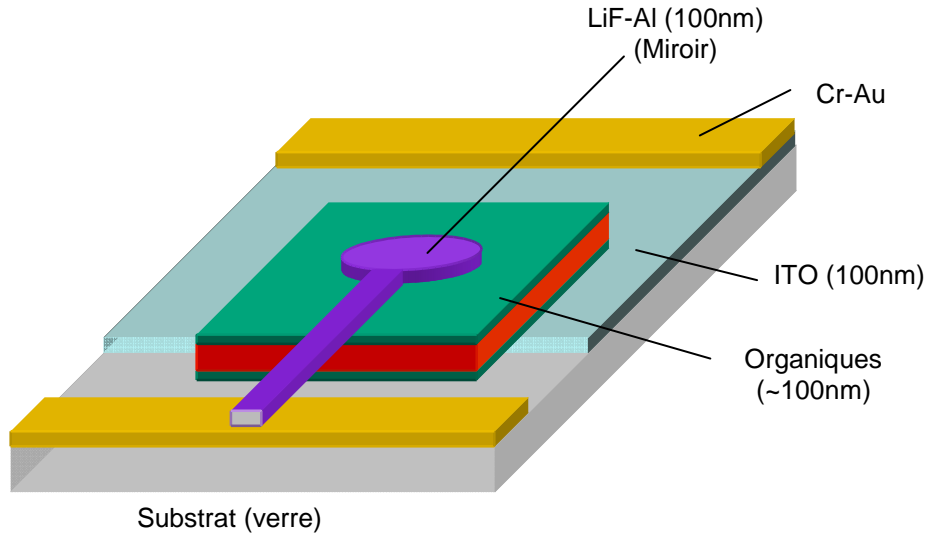


Schéma de la diode finale.

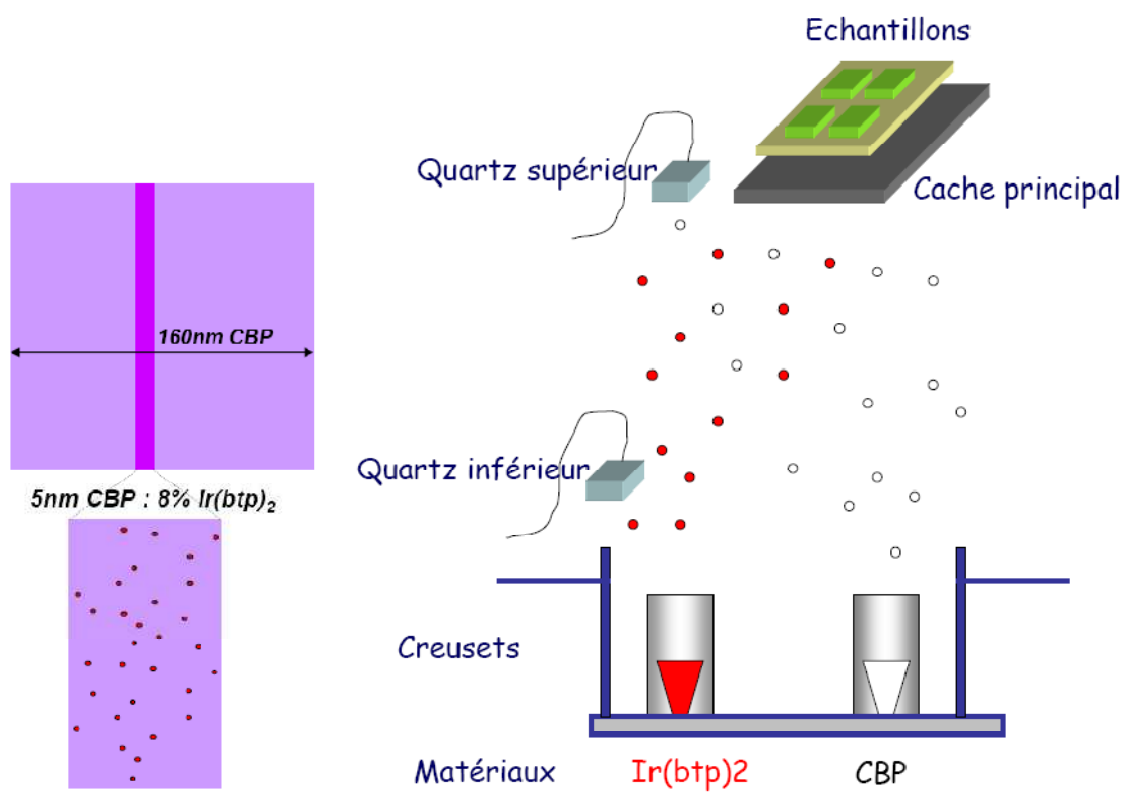


Boîte à gants N_2 contenant un sas (à droite), un espace de travail, la cloche et les creusets.



Creusets du bâti d'évaporation : 2 creusets pour les métaux (en bas à gauche) et 6 creusets pour les organiques.

Le principe de la co-évaporation de deux matériaux, généralement d'une matrice et de son dopant, est illustré ci-dessous. Nous avons considéré l'exemple du CBP et de l'Ir(btp)₂ exposé dans ce manuscrit. Avant l'évaporation directe sur les échantillons, les vitesses d'évaporation des deux matériaux sont réglées successivement à l'aide de la balance à quartz supérieure (voir schéma suivant). Comme le taux de dopage est faible (8 % d'Ir(btp)₂ dans notre cas), il faut donc évaporer 92 fois plus vite le CBP que le dopant. Une fois que les vitesses d'évaporations désirées sont atteintes, l'ouverture du cache principal enclenche la co-évaporation des deux matériaux en suivant leur dépôt (vitesse et épaisseur) par la balance à quartz inférieure et supérieure pour l'Ir(btp)₂ et le CBP respectivement. Au moment de la co-évaporation, un réglage fin en température peut s'avérer nécessaire pour garder une vitesse constante.



Principe de la co-évaporation (dopage d'une matrice par un dopant)

III. Caractérisation des matériaux :

Nous procédons systématiquement aux mesures suivantes pour caractériser les matériaux :

- Mesure de la densité (pour la balance à quartz)
- Mesure des spectres d'absorption et de photoluminescence

Densité :

Sur une lame de verre à quartz préalablement nettoyée, on évapore un film (100 nm typiquement) du matériau à caractériser en indiquant une densité arbitraire de 1. A l'aide d'un profilomètre (Dek-Tak), on mesure l'épaisseur réelle du film. La « densité » du matériau s'obtient simplement en faisant le rapport de l'épaisseur réelle sur l'épaisseur attendue. Les organiques utilisés ont généralement une « densité » autour de 1.2-1.3.

Mesure des spectres d'absorption et de photoluminescence :

Absorption :

On utilise le même type de substrat que précédemment pour la mesure des spectres d'absorption et de PL. Un spectrophotomètre permet de relever ces deux types de spectres. On commence par mesurer le spectre d'absorption par un premier balayage sur la plage [300-700 nm].

Les spectres d'absorption des films sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type Perkin Elmer (modèle Lambda 12), à l'air ambiant. Les mesures donnent la valeur de la densité optique (notée D.O) en fonction de la longueur d'onde (λ). L'intensité de la lumière transmise à travers le film, notée I, est liée à l'intensité de la lumière incidente, notée I_0 , par les relations suivantes :

$$I = I_0 \exp(-kx)$$

$$D.O = \log(I_0 / I)$$

Où k représente le coefficient d'absorption du film ($k = k(\lambda)$), et x l'épaisseur du film.

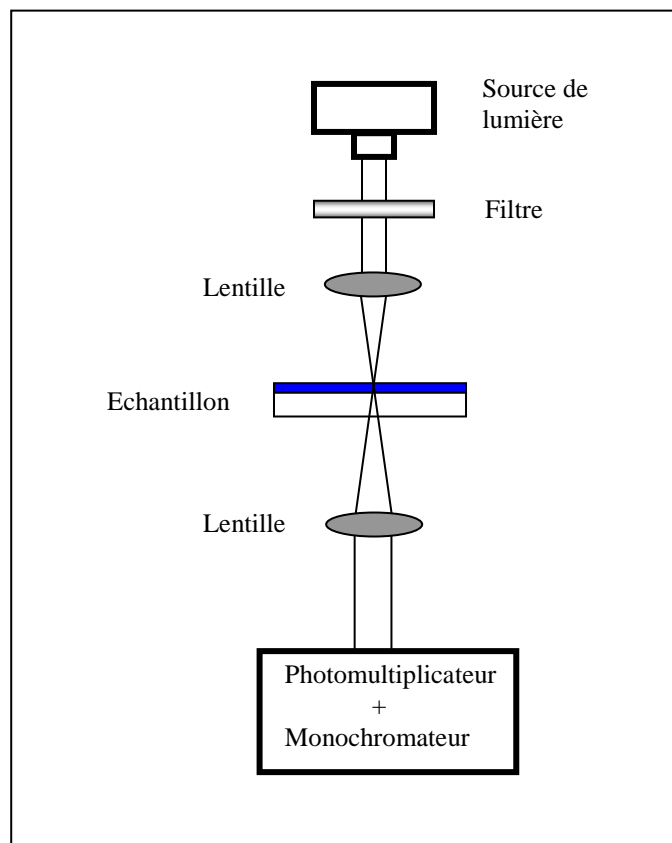
On obtient finalement la relation :

$$D.O = \frac{k(\lambda)x}{\ln 10}$$

Les spectres des matériaux déposés sur une lame de quartz sont réalisés par rapport à une référence, qui est la lame de quartz vierge.

Photoluminescence :

Lorsque le matériau à caractériser est luminescent, on mesure ensuite le spectre de PL avec une lampe Xénon 150 W d'un spectrofluorimètre Safas (modèle flx-Xénius) sous une excitation située dans la gamme [350-500 nm] selon le matériau. Généralement les matériaux utilisés émettent dans la zone spectrale [400-750 nm]. Le montage utilisé pour cette mesure est donné en figure suivante.



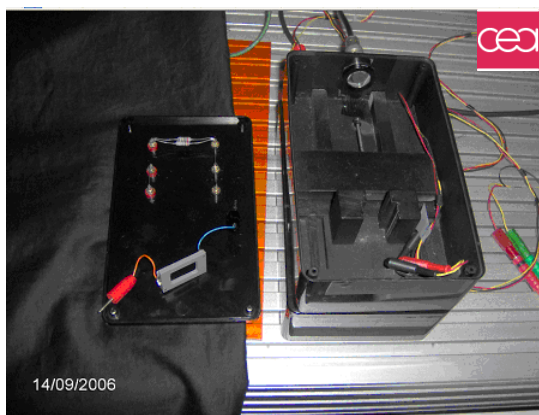
Montage du spectrofluorimètre pour la mesure de PL. L'excitation définie par l'utilisateur est monochromatique.

IV. Caractérisation d'une OLED

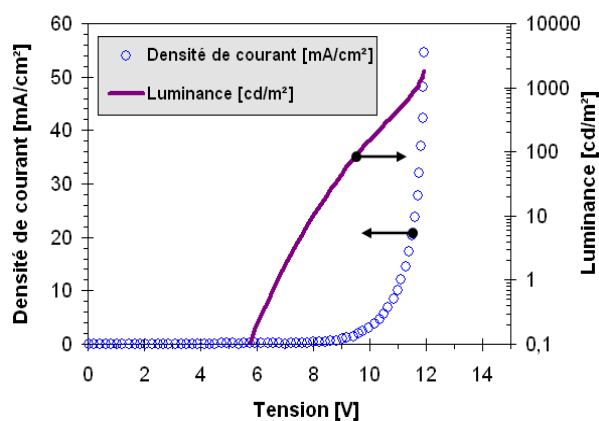
Après la phase d'évaporation pour la fabrication d'une OLED, suit la phase de caractérisation. Les caractérisations à la fois électrique et spectrale se font sous atmosphère ambiante et sans aucune encapsulation.

A - Caractérisation électrique « I-V-L »

Avant de caractériser électriquement la diode, elle est d'abord allumée sous faible courant pour la vérification des contacts. Ensuite la diode est introduite dans un boîtier contenant le support de l'OLED, une photodiode Hamamatsu calibrée en longueur d'onde placée à 18cm de l'OLED. Le tout est recouvert d'un tissu noir pour minimiser le bruit dû à la lumière ambiante. A l'aide d'une source commandée en tension **V (en volt)**, on relève à la fois le courant **I (en milliampère)** traversant la diode et la puissance optique mesurée par photodiode (**en microwatt**) à partir de laquelle, à l'aide des paramètres géométriques de l'émetteur et du récepteur, on déduit la Luminance **L (en cd/m²)** émise par l'OLED. A l'aide d'un logiciel d'acquisition, on peut suivre l'allure des courbes en temps réel. L'arrêt se fait automatiquement soit par la tension (arrêt à 30 V) soit par le courant (arrêt à 16 mA) préalablement indiquées dans les paramètres.



Boîtier de caractérisation I-V-L



Courbes I-V-L

B - Caractérisation optique (Spectra-Scan PR650)

1 - Unités photométriques (énergétiques/visuelles)

La photométrie est la science qui étudie le rayonnement lumineux du point de vue de la perception par l'œil humain. Pour la mesure des grandeurs photométriques, l'étalonnage des appareils mesurant des grandeurs ne faisant pas intervenir l'œil en tant qu'élément sensible (on parle alors de grandeur énergétique) en fonction de la courbe de sensibilité relative de l'œil humain (on parle alors de grandeur visuelle) est nécessaire. On donne au tableau ci-dessous les unités des grandeurs utilisées.

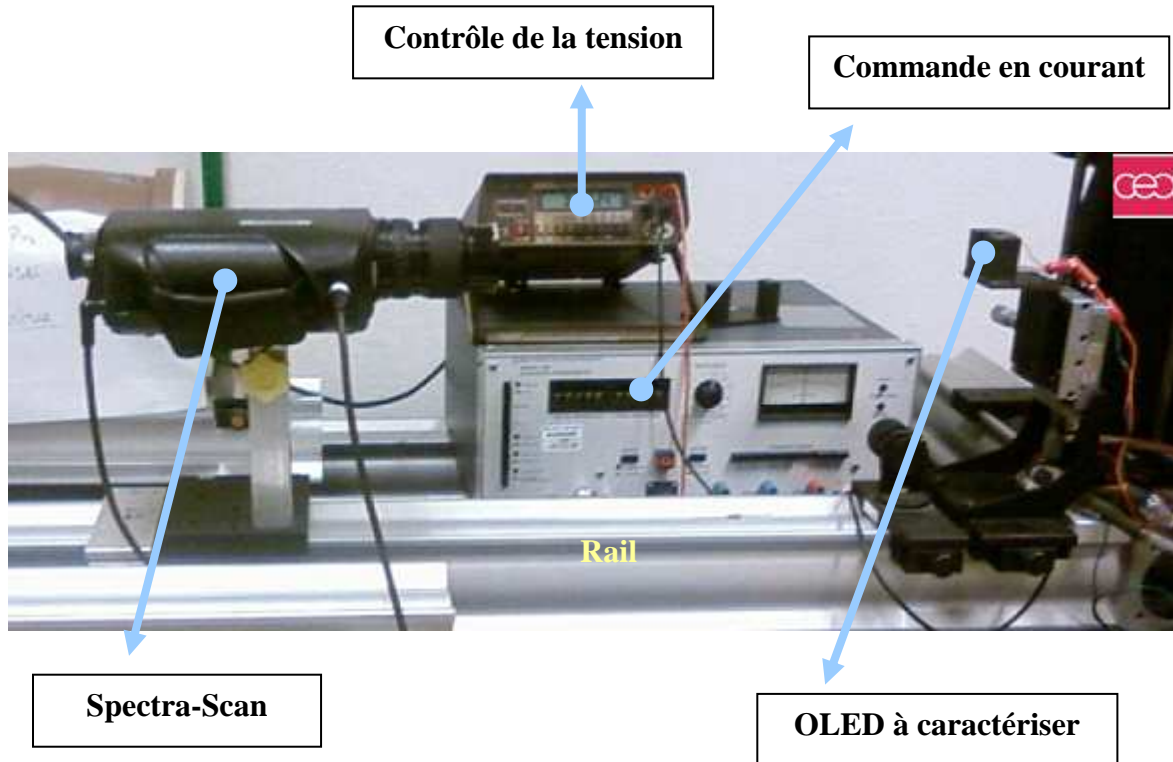
Tableau A.7 : Unités des grandeurs photométriques utilisées dans les sources lumineuses.

Grandeur	Energétique	Visuelle	Commentaire
Flux lumineux	W	Lumen (1 lm = 1 cd.sr)	énergie visible du rayonnement
Intensité lumineuse	W/sr	Candela	
Emittance	W/m ²	Lumen/m ²	
Luminance	(W/m ² /sr)	Candela/m ²	l'intensité lumineuse émise par mètre carré

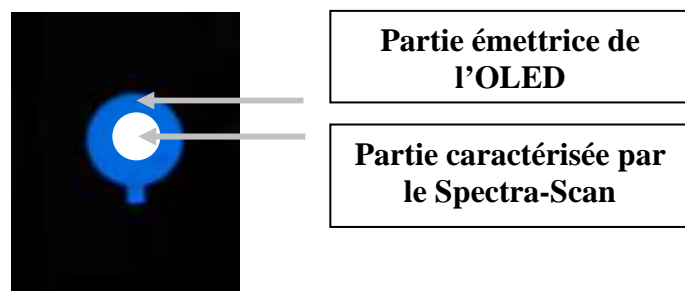
sr : stéradian (unité de mesure d'angle solide)

2 - Caractérisation au Spectra-Scan

Les propriétés d'émission de l'OLED sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre SpectraScan PR650 (Photo Research). La caractérisation de l'OLED se fait dans le noir pour éviter la lumière parasite des tubes au néon. En polarisant l'OLED à courant donné (1 mA, 5 mA, 10 mA, 15 mA et 20 mA), on relève à la fois la tension, le spectre d'émission, la luminance et les coordonnées chromatiques CIE (x ; y) correspondants.



Le Spectra-Scan PR-650 est muni d'une lentille « zoom » de focale variable permettant de faire varier la mise au point sur la surface émettrice. La surface de mesure est alors définie par l'appareil comme il est indiqué sur la figure suivante.



C - Détermination du rendement quantique externe $\eta_{ext}(\%)$:

On procède au traitement des données brutes (courbe IVL, Spectre EL) à l'aide d'une macro développée sous excel (CEA-Thomson). On donne ci-dessous le calcul permettant de déterminer le rendement quantique externe $\eta_{ext}(\%)$.

Données brutes :

Courbe de courant en fonction de la tension : $I(V)$

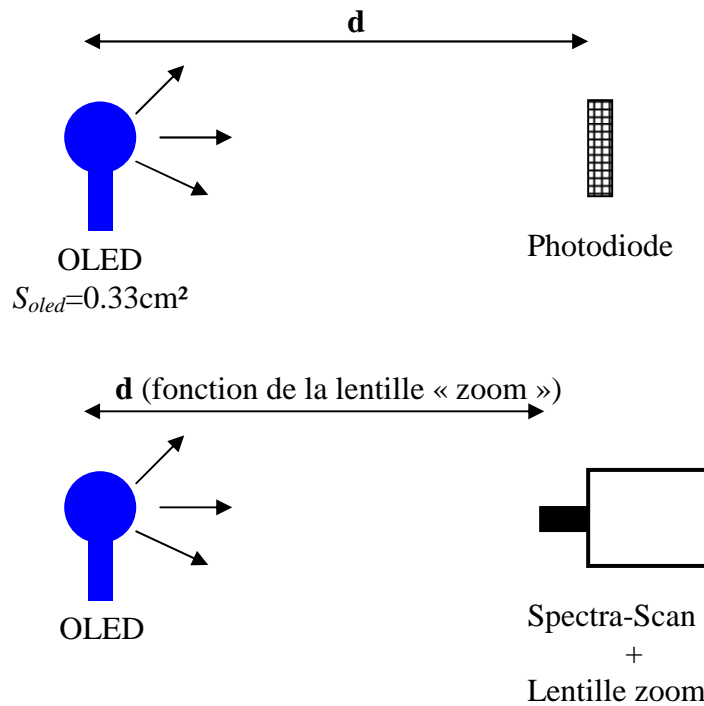
Courbe de la puissance optique émise par l'OLED en fonction de la tension : $P_{oled}(V)$

La luminance énergétique correspondante : $L'_{oled}(\lambda)$

Puissance optique mesurée par le photodétecteur : $P_{det}(V)$

Spectre d'électroluminescence non normalisé mesuré par le Spectra-Scan pour $I = 10 \text{ mA}$ ($J = 10/0.33 = 30 \text{ mA/cm}^2$) avec la surface de la diode correspondant à 0.33 cm^2 : $S'(\lambda)$

La luminance totale mesurée par le Spectra-Scan : $L_{oled}(\text{cd/m}^2)$



Le rendement quantique externe est défini par :

$$\eta_{ext}(\%) = \frac{N_{hv}}{N_e} \quad (1)$$

où N_{hv} est le nombre de photons (par seconde) recueilli à l'extérieur de la diode, et N_e le nombre de charges injectées (par seconde).

Le nombre d'électrons injectés par seconde est donné par :

$$N_e = \frac{\Delta Q}{e \times \Delta t} = \frac{I}{e} \quad (2)$$

où ΔQ est le flux d'électrons en un temps Δt , I est le courant électrique (en Ampère) et e la charge de l'électron (en Coulomb).

Le nombre de photons émis par seconde s'exprime par :

$$N_{hv} = \frac{P_{oled} \cdot \lambda_{moy}}{hc} \quad (3)$$

où E est l'énergie émise par la diode dans le plan perpendiculaire au substrat, P_{oled} est la puissance optique correspondante et $h\nu = hc/\lambda_{moy}$ est l'énergie moyenne d'un photon.

Déterminons la puissance optique P_{oled} , émise par l'OLED, en fonction de la puissance optique $P_{dét}$, mesurée par le photodétecteur. Si on fait l'hypothèse d'une source OLED de luminance énergétique uniforme, alors cette luminance vaut :

$$L'_{oled} = \frac{P_{oled}}{\pi \cdot S_{oled}}$$

Et la puissance détectée par la photodiode située à d de l'OLED vaut :

$$P_{dét} = L'_{oled} \times G$$

où G est l'étendue géométrique qui vaut (en supposant $S_{oled}, S_{dét} \ll d^2$) : $G = \frac{S_{oled} \cdot S_{dét}}{d^2}$

D'où :

$$P_{dét} = \frac{P_{oled}}{\pi} \cdot \frac{S_{dét}}{d^2}$$

Soit finalement :

$$P_{oled} = \frac{P_{dét} \cdot \pi \cdot d^2}{S_{dét}}$$

où d est la distance séparant l'OLED du photodétecteur, et $S_{dét}$ la surface du détecteur.

Soit, en réinjectant cette dernière expression dans l'équation (3) :

$$N_{hv} = \frac{P_{oled} \cdot \lambda}{hc} = \frac{P_{dét} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \lambda_{moy}}{S_{dét} \cdot hc} \quad (4)$$

En reprenant donc les expressions des équations (2) et (4), le rendement quantique externe de l'équation (1) est déterminé par :

$$\eta_{ext}(\%) = \frac{N_{hv}}{N_e} = \frac{\frac{P_{dét} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \lambda_{moy}}{S_{dét} \cdot hc}}{\frac{I}{e}} = \frac{P_{dét} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \lambda_{moy} \cdot e}{S_{dét} \cdot hc \cdot I}$$

D - Détermination du rendement lumineux en courant $\eta_{cd/A}$:

Le rendement quantique externe $\eta_{ext}(\%)$ défini précédemment ne prend pas en compte la réponse de l'œil ; tous les photons sont considérés de la même façon.

Un autre paramètre important pour définir l'efficacité d'une source de lumière, prenant en compte la réponse photopique de l'œil, est le rendement lumineux en courant $\eta_{cd/A}$ exprimé en **cd/A**.

La luminance visuelle L_{oled} est liée à la luminance énergétique L'_{oled} par la relation :

$$L_{oled} = L'_{oled} \times K_m \times \frac{\int V(\lambda) \cdot S'(\lambda) \cdot d\lambda}{\int S'(\lambda) \cdot d\lambda}$$

Avec $K_m=683 \text{ lm/W}$, facteur de visibilité spectral maximal, $S'(\lambda)$ est le spectre de l'OLED et $V(\lambda)$ la réponse photopique de l'œil.

Le rendement $\eta_{cd/A}$ s'obtient alors par la relation suivante :

$$\eta_{cd/A} = \frac{S_{oled} \times L_{oled}}{I}$$

où S_{oled} et I représentent la surface de l'OLED et le courant respectivement.

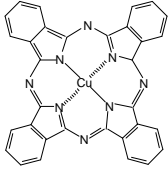
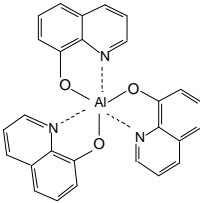
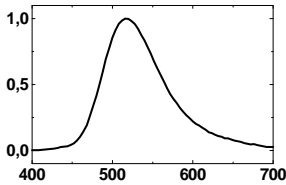
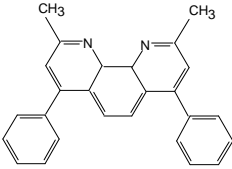
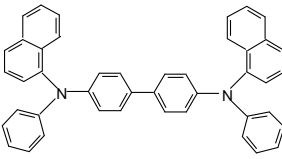
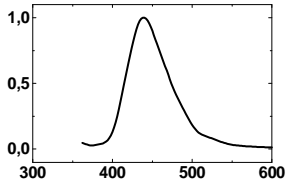
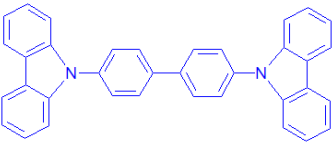
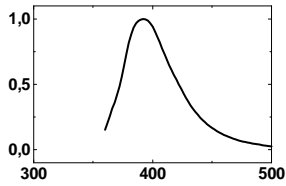
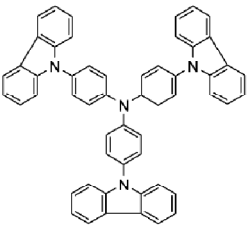
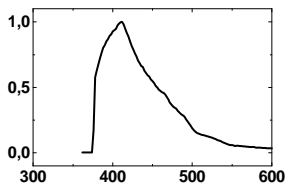
E - Détermination du rendement lumineux en puissance $\eta_{lm/W}$:

Enfin le rendement lumineux en puissance $\eta_{lm/W}$, très utilisé pour caractériser les écrans ou les sources de lumière d'éclairage, est déterminé par le rapport de la puissance optique émise par la puissance électrique consommée. Son expression est la suivante :

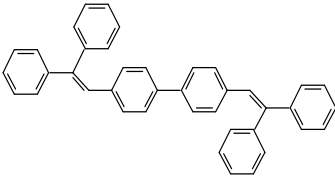
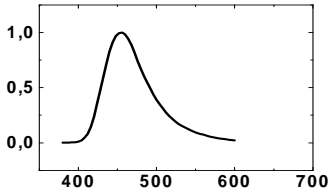
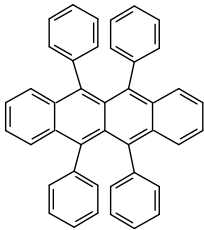
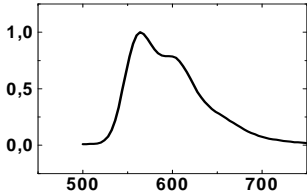
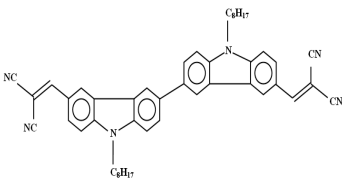
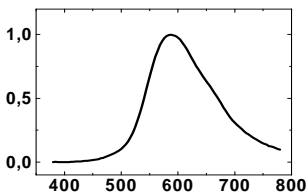
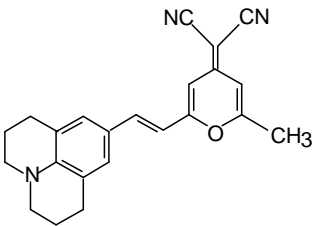
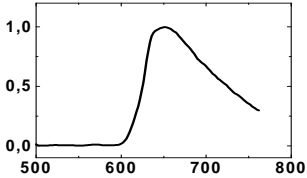
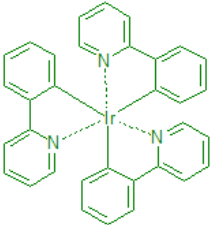
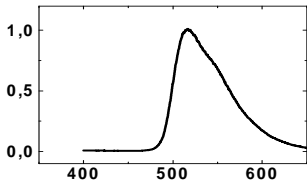
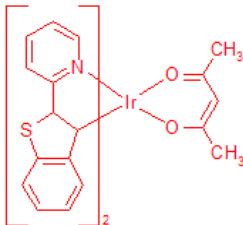
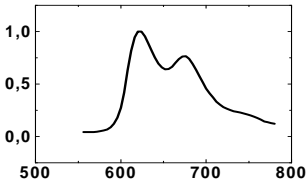
$$\eta_{lm/W} = \frac{\eta_{cd/A} \times \pi}{V} = \frac{S_{oled} \times L_{oled} \times \pi}{I \times V}$$

En supposant que l'émission se fait sur le demi-espace (π stéradian).

ANNEXE II : Matériaux utilisés

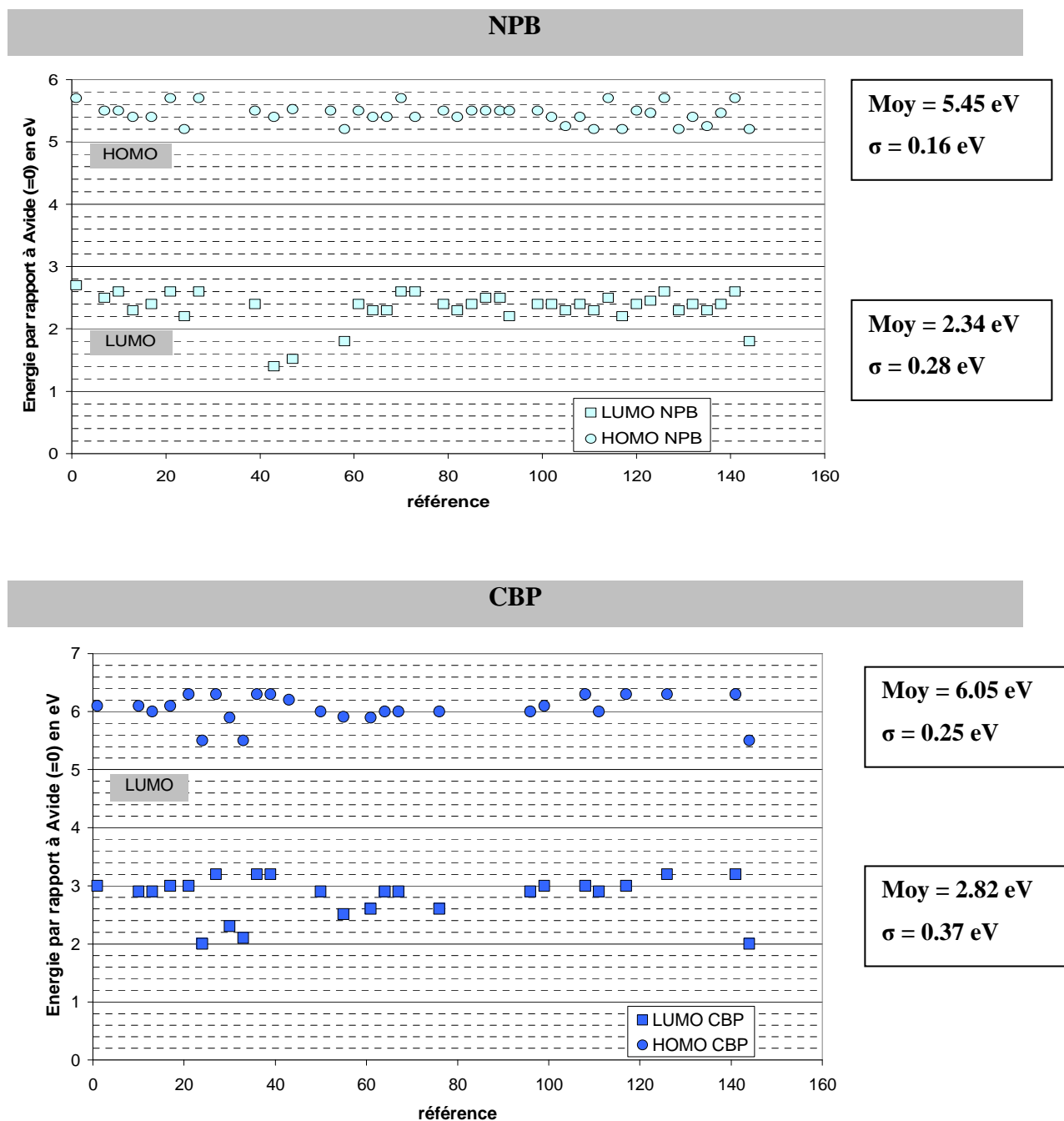
Sigle	Nom complet	Structure	Spectre de PL normalisé
CuPc (HIL)	Copper(II) phthalocyanine		
Alq₃ (EIL)	Aluminium tris(8-quinolinolato)		
BCP (HBL)	2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline		
NPB (HTL)	[N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)]benzidine (ou [N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)]-4,4'-diaminobiphenyl)		
CBP (EML)	4,4'-bis(carbazol-N-yl)biphenyl		
TCTA (EBL)	4,4',4''-tris(carbazol-N-yl)-triphenylamine		

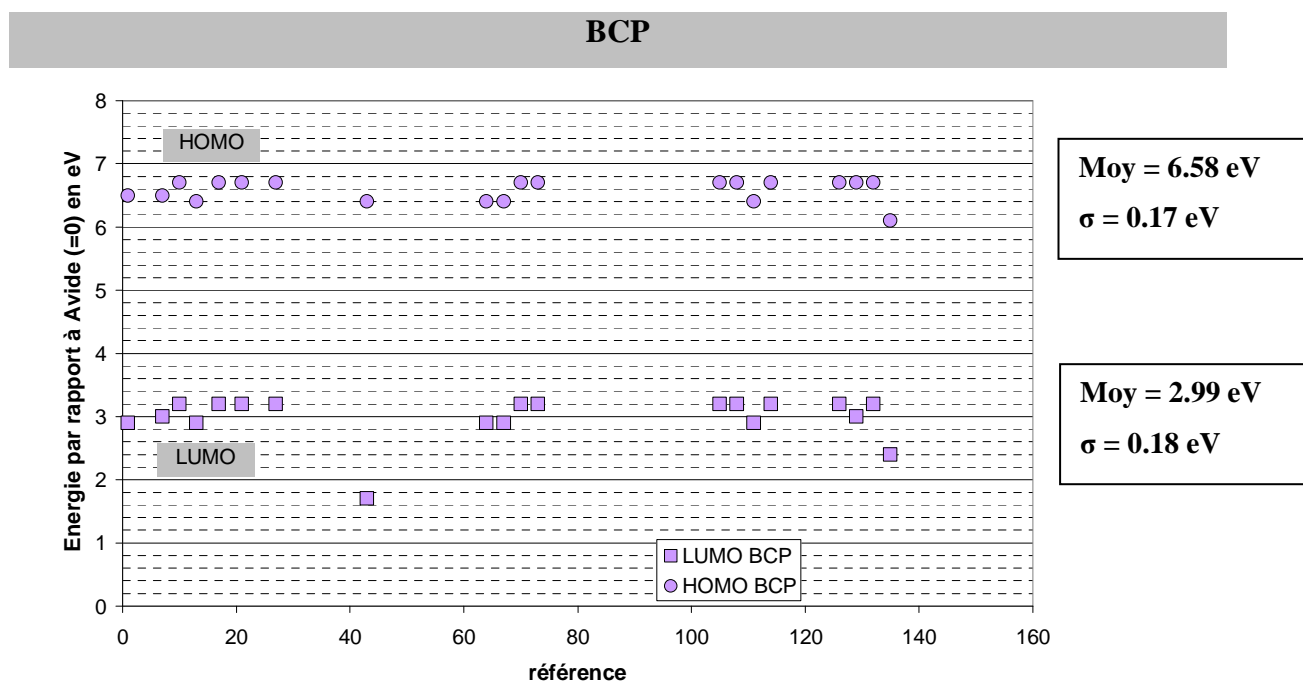
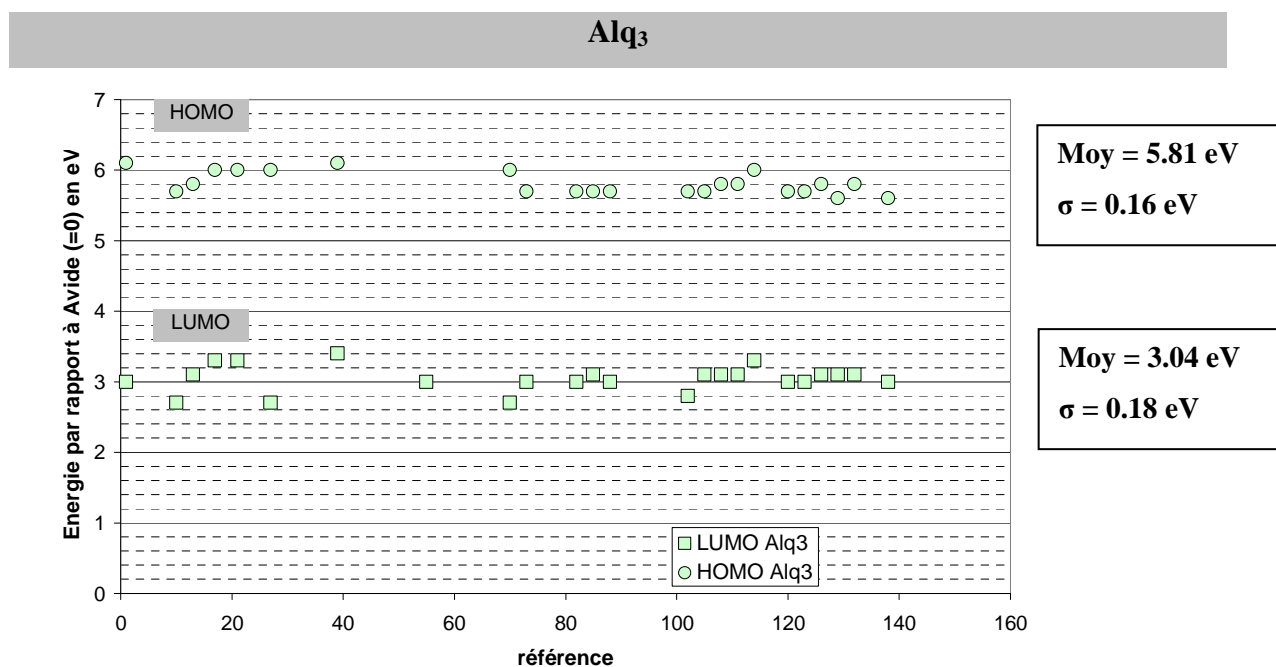
Matériaux émetteurs utilisés (fluorescent, phosphorescent)

Sigle	Nom complet	Structure	Spectre de PL normalisé
DPVBi (EML)	4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinylene)-1,1'- biphenyl		
Rubrène	5,6,11,12- tetraphenylnaphtacene		
(OctCz2CN)₂	6,6'-bis(1-(2,2'- dicyano)vinyl)- <i>N,N'</i> - dioctyl-3,3'- bicarbazyl		
DCM2	[2-methyl-6-[2-(2,3,6,7- tetrahydro-1H,5H- benzo[ij]quinolizin-9- yl) ethenyl]-4H-pyran- 4-ylidene] propane- dinitrile		
Ir(ppy)₃	Iridium (III) tris-(2-phenyl- pyridinato- <i>N,C</i> ^{2'})		
Ir(btp)₂ (acac)	Iridium (III) bis(2-[2'-benzothienyl]- pyridinato- <i>N,C</i> ^{3'}) acetylacetonate		

Niveaux d'énergie HOMO/LUMO

Les valeurs des niveaux d'énergies HOMO et LUMO de nos matériaux sont déterminées en faisant une moyenne, après une recherche sur plus de 40 publications. Différentes méthodes de mesure ont été utilisées, mais souvent il s'agit de la détermination de la LUMO par cyclovoltamétrie puis la HOMO est déduite de la mesure du gap optique. Nous présentons le cas des matériaux : NPB, CBP, Alq₃ et BCP, en traçant dans les figures suivantes les niveaux en fonction du numéro de la publication correspondante (non listée dans la bibliographie).





Comme nous sommes dans le cas des mesures indépendantes, l'incertitude se déduit de l'écart-type. Ainsi la précision sur les niveaux d'énergie de nos matériaux est de l'ordre de ± 0.15 eV.

Recristallisation du CBP

Introduction :

Le CBP (*4,4'-bis(carbazol-N-yl)biphenyl*), comme la majorité des matériaux utilisés dans les OLEDs, a besoin d'être purifié pour donner de bonnes performances dans les OLEDs. En effet, nous l'avons testé sans purification dans une OLED, et l'instabilité du niveau de vide lors de son évaporation, le dépôt de traces noires autour des creusets ainsi que le changement de la forme du spectre d'EL de diode en diode, sont les raisons pour lesquelles il est nécessaire de purifier le CBP. Cette purification (mise au point par M. Dominique Adès) peut se faire soit par sublimation soit par une recristallisation du produit pur. Nous présentons ci-dessous le cas de la deuxième méthode, mise au point par Dominique Adès.

Sur un exemple :

Considérons 4.3 g de poudre de CBP brut dit à 97 % acheté chez Aldrich.

Les différentes étapes de cristallisation du CBP sont les suivantes :

- Dissolution dans le chloroforme CHCl_3 à ébullition ;
- Traitement par le noir animal à ébullition durant au moins 20-30 minutes ;
- Filtration avec papier filtre fin et addition à chaud de méthanol jusqu'à apparition d'un trouble ;
- Légère addition supplémentaire de chloroforme pour que la solution redevienne limpide puis repos à l'ambiante jusqu'à complet refroidissement ;
- Placer au réfrigérateur le tout lorsque le volume cristallisé n'augmente plus ;
- Filtration sur verre fritté puis séchage sous-vide de 12 à 24 h : sur les 4.3 g, seulement 3.46 g est récupéré sous forme cristallisée, soit un rendement de $\eta_I=80.4\%$.

Dans la majorité des cas, une seconde recristallisation peut s'avérer nécessaire. Dans cet exemple, la seconde recristallisation est réalisée dans des conditions identiques mais sans traitement par le charbon (malgré cela, la filtration sur papier filtre fin demeure nécessaire pour parfaire l'élimination du charbon). Après filtration sur verre fritté puis séchage sous

vide, on récupère 3.24 g sur les 3.46 g utilisés. Soit un rendement de $\eta_2 = 93.6 \%$. Le rendement total est alors de 75.3 %.

Dans le CBP utilisé dans nos OLEDs, le CBP a subi une troisième recristallisation. Cette dernière est réalisée dans des conditions identiques toujours sans traitement par le charbon. Après filtration sur verre fritté puis séchage sous vide pendant 72 h, 3.10 g sont récupérés, correspondant à un rendement de $\eta_3 = 95.7 \%$. Le rendement total de ces trois recristallisations est de $\eta_{total} = 72 \%$.

ANNEXE III : Mécanisme de transfert d'énergie des états excités

La diffusion de molécule en molécule est régie par des transferts d'énergie entre deux molécules de même nature. Il peut aussi y avoir transfert entre deux molécules de nature différente. On s'intéresse ici au cas général du transfert d'énergie d'une molécule Donneur à une molécule Accepteur comme dans l'exemple d'un dopage d'un élément « invité » dans une matrice « hôte ».

a - Mécanismes de transfert d'énergie

Le phénomène de transfert d'énergie entre le donneur D et l'accepteur A repose sur la relation :



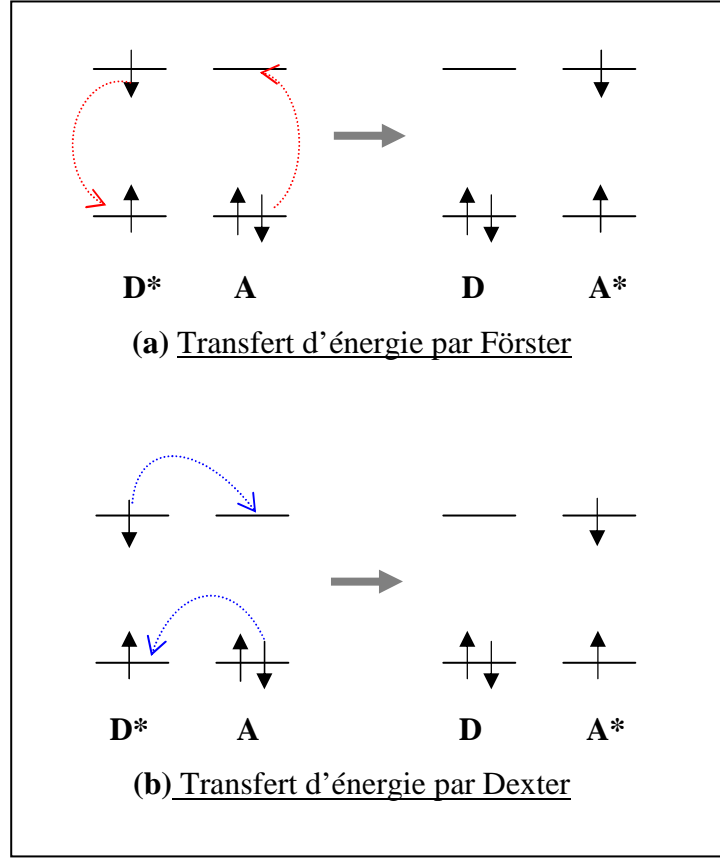
D : donneur à l'état fondamental ;

A : accepteur à l'état fondamental ;

* : état excité de la molécule.

Ce transfert est d'autant plus efficace que le spectre d'émission du donneur D et le spectre d'absorption de l'accepteur A se recouvrent. Le transfert d'énergie entre les chromophores donneur et accepteur peut être radiatif ou non radiatif. L'émission de lumière par le donneur peut être absorbée par l'accepteur dans le cas du transfert d'énergie radiatif.

Le mécanisme de transfert d'énergie non radiatif peut être soit de type Förster (interaction inter-dipôle) [152], soit de type Dexter (échange de charges) [153] comme représentés en figure suivante. Le transfert de type Förster induit une interaction coulombienne : le transfert se produit lorsque simultanément un électron à l'état excité du donneur D* retourne à son état fondamental et un électron de l'accepteur A passe à un état excité. Ce mécanisme de transfert d'énergie peut se faire sur de « longues » distances (quelques nm). Le mécanisme de type Dexter, contrairement au premier type de transfert, consiste en l'échange d'électrons entre D* et A sur de « courtes » distances (environ 1nm). Ceci s'explique par la faible quantité de recouvrements des orbitales des molécules permettant l'échange des électrons.



Mécanismes de transferts d'énergie entre deux molécules à l'état excité. **(a)** Transfert par Förster et **(b)** Transfert par Dexter.

Le transfert d'énergie T_{DA} par Förster entre le donneur D et l'accepteur A est donné par [36]:

$$T_{DA} = \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \frac{1}{\tau_d} \quad (2)$$

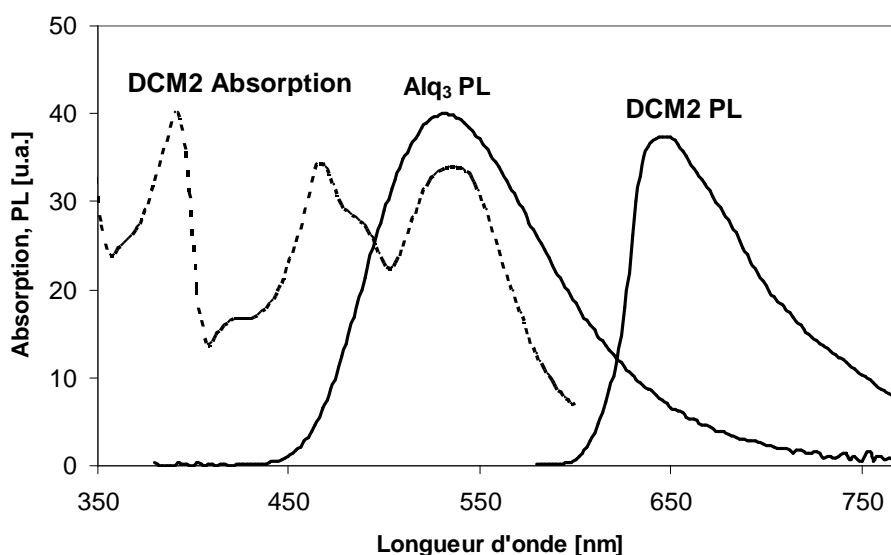
Avec :

$$R_0^6 = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi\epsilon_r^2} \frac{\alpha_a}{N_a} \frac{1}{\tau_d} \int \frac{f_d(E)F_a(E)}{E^4} dE \quad (3)$$

Avec $f_d(E)$ et $F_a(E)$ le spectre d'émission normalisé du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur respectivement, α_a le coefficient d'absorption de l'accepteur (m^{-1}), N_a la densité des molécules accepteur (m^{-3}), et τ_d la durée de vie moyenne du donneur. R_0 est le rayon de Förster et vaut typiquement quelques nanomètres ($\sim 3 \text{ nm}$).

b- Exemple du dopant DCM2 dans la matrice Alq₃

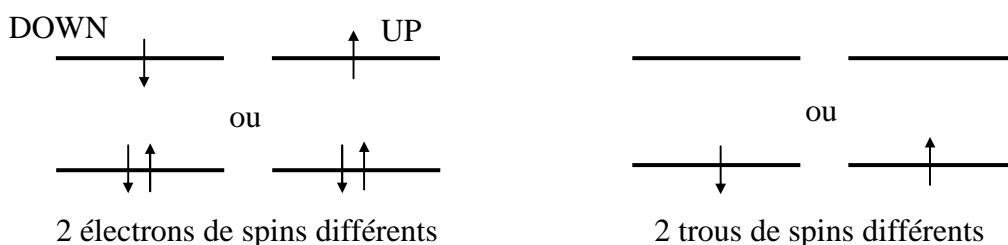
A titre d'exemple, dans le cas d'une diode électroluminescente organique bicouche réalisée par Tang *et al.* ITO /TPD/Alq₃:DCM2/Alq₃/Mg :Ag utilisant la matrice Alq₃ dopée par du DCM2, la matrice est considérée comme donneur D et le dopant DCM2 comme accepteur A [53]. Le bon recouvrement spectral de l'émission de l'Alq₃ avec l'absorption du DCM2 (voir figure ci-dessous) conduit à un excellent taux de transfert d'énergie presque complet du donneur Alq₃ vers l'accepteur DCM2. Dans une telle diode optimisée, l'émission due au DCM2 avoisine 100 %.



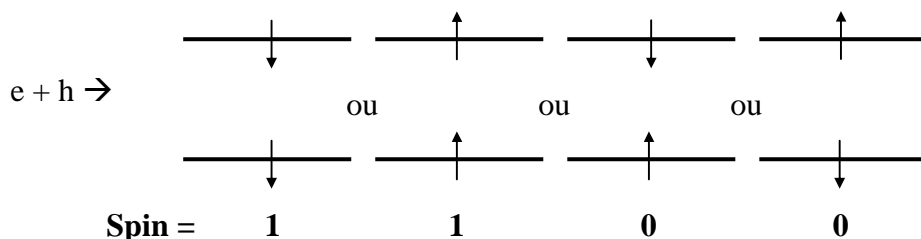
Spectres de photoluminescence (PL) de l'Alq₃ et du DCM2 ainsi que le spectre d'absorption du DCM2. Les mesures ont été effectuées en films minces.

ANNEXE IV : Rapport des états excités singulets/triplets

Le spin (notion proposée par Uehlenbeck et Goudsmit en 1925 pour expliquer une expérience effectuée par Stern et Gerlach sur la séparation sous effet d'un champ magnétique non homogène d'un faisceau d'atomes d'argent), caractéristique intrinsèque de l'électron, ne prend que 2 valeurs possibles : « UP » (projection $+0.5\hbar$ sur un axe z) ou « DOWN » (projection $-0.5\hbar$ sur un axe z). Sa norme vaut toujours $\frac{1}{2}$ en unité de \hbar . Avec ces données, considérons deux molécules organiques, un électron et un trou, chacun pouvant prendre les deux valeurs de spin up ou down. On se retrouve avec les cas suivants :



De façon naïve, les combinaisons possibles conduisent à :



Ce qui donnerait 50 % de spin total 0 (singulets) et 50 % de spin total 1 (triplets) dans une image simpliste. Ces chiffres sont contrariés par l'expérience qui donne 75 % des triplets et 25 % de singulets [13]. Deux principes de physique permettent une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu : le principe d'indiscernabilité et le principe de symétrisation dans un système à deux particules. Le premier énonce qu'une grandeur observable dépendant de N particules indiscernables doit être invariante si on échange deux quelconques de ces N particules. Ceci se traduit par une égalité de la densité de probabilité de présence pour deux particules q_1 et q_2 :

$$|\psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)|^2 = |\psi(\vec{q}_2, \vec{q}_1)|^2$$

Ce qui donne lieu à l'existence de deux catégories d'états :

$$\psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = +\psi(\vec{q}_2, \vec{q}_1) \text{ Fonction d'onde } \mathbf{symétrique}$$

$$\psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = -\psi(\vec{q}_2, \vec{q}_1) \text{ Fonction d'onde } \mathbf{antisymétrique}$$

Le principe de symétrisation introduit par Pauli vient apporter une précision sur le résultat précédent :

- si les particules indiscernables sont des fermions (spin demi-entier), alors la fonction d'onde est toujours **antisymétrique** ;
- si les particules indiscernables sont des bosons (spin entier), alors la fonction d'onde est toujours **symétrique**.

Dans notre cas, la particule à considérer est l'électron de spin 1/2, donc la fonction doit être **antisymétrique**. En supposant l'absence de l'influence du spin sur la position de l'électron et vice-versa (on suppose qu'il n'y a pas de couplage spin-orbite, c'est-à-dire pas de présence de métaux lourds dans la molécule), alors la fonction d'onde peut être séparée en deux parties indépendantes découplées, une partie spatiale $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et une partie de spin $Spin(m_{s1}, m_{s2})$:

$$\psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times Spin(m_{s1}, m_{s2})$$

On se retrouve alors avec ces différentes solutions pour la fonction d'onde :

- la partie spatiale est symétrique : $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ et par conséquent la partie de spin est antisymétrique : $Spin(m_{s1}, m_{s2}) = -Spin(m_{s2}, m_{s1})$;
- la partie spatiale est antisymétrique : $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ et par conséquent la partie de spin est symétrique : $Spin(m_{s1}, m_{s2}) = Spin(m_{s2}, m_{s1})$.

Parmi les combinaisons possibles de spins pour l'électron 1 et l'électron 2, le problème se pose pour le cas $\uparrow_1 \downarrow_2$ ou le cas $\downarrow_1 \uparrow_2$ qui ne correspondent ni à une partie de spin symétrique (car les spins sont différents), ni à une partie de spin antisymétrique car 1 et 2 sont

indiscernables. En fait, les électrons 1 et 2 ne sont pas complètement $\uparrow_1\downarrow_2$ ni complètement $\downarrow_1\uparrow_2$ mais dans une combinaison linéaire de ces deux états. Deux fonctions σ_- et σ_+ antisymétrique et symétrique respectivement, sont définies par :

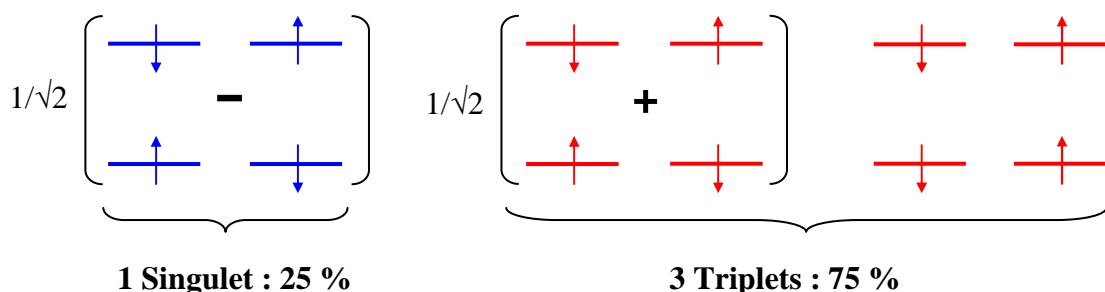
$$\sigma_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2) \quad \textbf{Antisymétrique} \quad (\text{change de signe en permutant 1 et 2})$$

$$\sigma_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2) \quad \textbf{Symétrique}$$

On aboutit ainsi à l'existence de 4 états différents possibles associés à une même partie spatiale pour une molécule dont les propriétés sont fixées par 2 électrons :

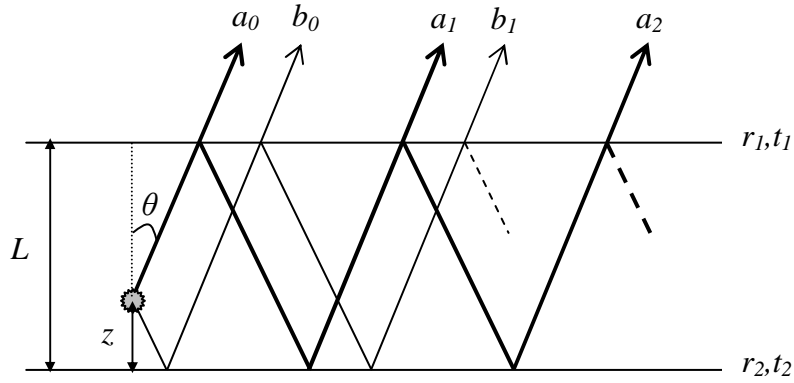
Singulets	spin total S=0	$\psi_{Singulet}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \psi_{sym}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2)$
Triplets	spin total S=1	$\psi^1_{Triplet}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \psi_{antisym}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2)$ $\psi^2_{Triplet}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \psi_{antisym}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times (\uparrow_1\uparrow_2)$ $\psi^3_{Triplet}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \psi_{antisym}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times (\downarrow_1\downarrow_2)$

On obtient alors 4 états excités possibles de la molécule. Si les spins des polarons négatifs et des polarons positifs sont aléatoires, on aboutit à la fraction des singulets / triplets de 25 % / 75 % illustrée ci-dessous.



ANNEXE V : Calculs de microcavité

Calcul de la cavité Fabry-Pérot (FP) avec une source interne



On suppose que l'amplitude de la source vaut 1 et que la détection de la lumière se fait du côté du plan 1.

Il existe deux systèmes d'interférences entre les rayons émis directement (a_i) et les rayons ayant subi une réflexion supplémentaire (b_i).

La source est située à l'intérieur de deux plans 1 et 2 de coefficients de réflexions en amplitude respectifs r_1 et r_2 et de coefficients de transmission en amplitude respectifs t_1 et t_2 .

1) pour les a_i :

L'amplitude totale A s'écrit :

$$\begin{aligned} A &= a_0 + a_1 + a_2 + \dots \\ &= t_1 + r_1 r_2 t_1 e^{i\varphi} + r_1^2 r_2^2 t_1 e^{2i\varphi} + \dots \\ A &= t_1 (1 + r_1 r_2 e^{i\varphi} + r_1^2 r_2^2 e^{2i\varphi}) \end{aligned}$$

Soit $A = \frac{t_1}{1 - r_1 r_2 e^{i\varphi}}$

Avec le déphasage entre a_i et a_{i+1} : $\varphi = 2knL \cos \theta$ (calcul classique de FP) ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$)

2) pour les b_i :

b_0 a subi une réflexion au niveau du plan 2, l'amplitude totale B s'écrit :

$$\begin{aligned} B &= b_0 + b_1 + b_2 + \dots \\ &= r_2 t_1 + r_1 r_2^2 t_1 e^{i\varphi} + r_1^2 r_2^3 t_1 e^{2i\varphi} + \dots \\ &= r_2 t_1 (1 + r_1 r_2 e^{i\varphi} + r_1^2 r_2^2 e^{2i\varphi}) \end{aligned}$$

Soit $B = \frac{r_2 t_1}{1 - r_1 r_2 e^{i\varphi}}$ (De la même façon que précédemment)

Dans une direction θ , l'amplitude résultante s'écrit alors comme la somme de A et de B avec la prise en compte du déphasage ψ de B par rapport à A :

$$A_{\text{finale}} = A + B e^{i\psi}$$

3) Calcul du déphasage ψ :

$$\psi = k\delta \text{ avec } \delta = x + y$$

$$\text{Or } \cos \theta = \frac{z}{x}, \text{ soit } x = \frac{z}{\cos \theta}$$

$$\text{Et } 2\theta + \frac{\pi}{2} + \alpha = \pi, \text{ soit } \alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$$

$$\text{Or } \sin \alpha = \frac{y}{x}, \text{ soit } y = x \sin \alpha$$

$$y = \frac{z}{\cos \theta} \sin \alpha$$

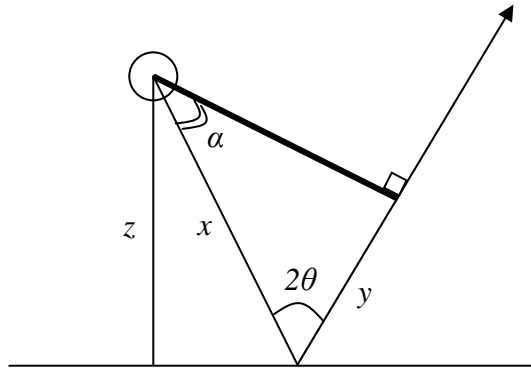
$$\text{Et } \sin \alpha = \sin\left(\frac{\pi}{2} - 2\theta\right)$$

$$= \cos(2\theta)$$

$$\text{Donc } \delta = \frac{z}{\cos \theta} + \frac{z \cos 2\theta}{\cos \theta} = \frac{z(1 + \cos 2\theta)}{\cos \theta}$$

Comme $1 + \cos 2\theta = 2\cos^2 \theta$, ce qui implique : $\delta = 2z \cos \theta$

Et ψ s'écrit : $\psi = 2knz \cos \theta$



L'amplitude finale A_{finale} devient :

$$A_{finale} = A + Be^{i\psi}$$

$$A_{finale} = \frac{t_1}{1 - r_1 r_2 e^{i\varphi}} + \frac{r_2 t_1}{1 - r_1 r_2 e^{i\varphi}} e^{i\psi} = \frac{t_1 + r_2 t_1 e^{i\psi}}{1 - r_1 r_2 e^{i\varphi}}$$

Et l'intensité totale I_{finale} correspondante est :

$$I_{finale} = |A_{finale}|^2 = \frac{|t_1 + r_2 t_1 e^{i\psi}|^2}{|1 - r_1 r_2 e^{i\varphi}|^2} = \frac{|t_1|^2 |1 + r_2 e^{i\psi}|^2}{|1 - r_1 r_2 e^{i\varphi}|^2} = \frac{T_1 |1 + r_2 e^{i\psi}|^2}{|1 - r_1 r_2 e^{i\varphi}|^2}$$

$$\text{Soit } I_{finale} = \frac{T_1 |1 + r_2 e^{i\psi}|^2}{|1 - r_1 r_2 e^{i\varphi}|^2} \text{ Avec } \psi = 2knz \cos \theta \text{ et } \varphi = 2knL \cos \theta$$

La numérateur de I_{finale} $Num(I_{finale})$ est :

$$Num(I_{finale}) = T_1 (1 + r_2 e^{i\psi})(1 + r_2^* e^{-i\psi})$$

$$Num(I_{finale}) = T_1 (1 + r_2^* e^{-i\psi} + r_2 e^{i\psi} + r_2 r_2^*)$$

Posons $r_2 = a + ib$

$$Num(I_{finale}) = T_1 (1 + |r_2|^2 + 2a \cos \psi + 2ib \sin \psi)$$

Si r_2 est réel, $b = 0$ et $r_2 = a$

$$Num(I_{finale}) = T_1 (1 + |r_2|^2 + 2r_2 \cos \psi)$$

NB : $r_2 = -\sqrt{R_2}$ dans le cas d'un miroir métallique

$$I_{finale} = \frac{T_1 |1 + r_2 e^{i\psi}|^2}{|1 - r_1 r_2 e^{i\varphi}|^2}$$

Hypothèse 1 :

Supposons que $r_2 = -\sqrt{R_2} \forall \theta$ (Miroir métallique)

On peut alors avoir les valeurs suivantes pour r_l suivant l'état de polarisation ($//$ ou \perp) :

$$\left. \begin{aligned} r_1(//) &= \frac{(1/n)\cos\theta - \sqrt{(1/n)^2 - \sin^2\theta}}{(1/n)^2 \cos\theta + \sqrt{(1/n)^2 - \sin^2\theta}} \\ r_1(\perp) &= \frac{\cos\theta - \sqrt{(1/n)^2 - \sin^2\theta}}{\cos\theta + \sqrt{(1/n)^2 - \sin^2\theta}} \end{aligned} \right\} \text{ cf par exemple «Optique» de E. Hecht}$$

Hypothèse 2 :

- Pour $\theta > \theta_c$, r_1 devient complexe mais on peut se dispenser d'étudier ce cas ici car on regarde uniquement les modes extraits par la surface de l'OLED.
- Pour $\theta < \theta_c$ avec $r_1 = f(\theta)$, (on peut prendre $r_1 = cste$ sans faire trop d'erreur :

$$\left\{ \begin{aligned} r_1(//) &= \frac{1-n}{1+n} < 0 \\ r_1(\perp) &= \frac{n-1}{n+1} > 0 \end{aligned} \right.$$

On a finalement :

$$I_{finale}(z, \theta) = \frac{(1-R_1)(1+R_2+2\sqrt{R_2}\cos 2\psi)}{1+R_1R_2-2r_1r_2\cos 2\varphi}$$

Pour $\theta < \theta_c$, les modes sont extraits

Pour $\theta > \theta_c$, les modes sont guidés.

La fraction de modes extraits est donc :

$$\eta = \frac{\int_0^{\theta_c} I_{finale}(\theta) d\Omega}{\int_0^{\pi/2} I_{finale}(\theta) d\Omega}, \text{ avec l'angle solide } d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$$

$$\eta = \frac{\int_0^{\theta_c} I_{finale}(\theta) \sin\theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} I_{finale}(\theta) \sin\theta d\theta}, \text{ pour } \theta = 0 \text{ jusqu'à } \theta_c \text{ (} \psi = 2knz \cos\theta, \varphi = 2knL \cos\theta \text{)}$$

- **Optique géométrique :**

L'approche par l'optique géométrique prévoit une fraction de modes extraits maximale de :

$$\eta = 2 \times \frac{1}{4n^2} = 2 \times \eta_0$$

où le facteur $\eta_0 = 1/4n^2$ correspond à la fraction délimitée par le cône Ω_c , et le facteur 2 correspond aux réflexions sans tenir compte des interférences.

Avec un indice de réfraction typique de $n=1.7$, $\eta \approx 17\%$

- **Interférences :**

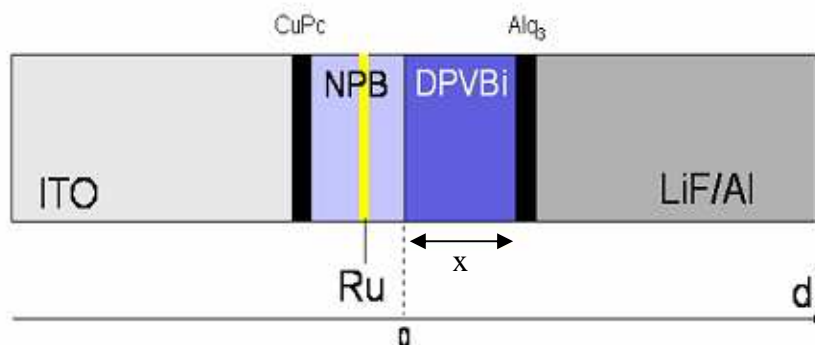
L'approche par l'optique ondulatoire prévoit des phénomènes d'interférences avec une fraction de modes extraits pouvant varier de $\eta = 0$ (« nœud ») à environ un maximum :

$$\eta = 4 \times \eta_0 = \frac{1}{n^2}$$

Correspondant à un « ventre » du champ optique. On atteint alors un maximum d'environ $\eta \approx 34\%$ dans un milieu supposé homogène d'indice $n=1.7$.

Exemple d'OLEDs à microcavité

Contexte : Nous avons lors d'une série de manipulations, vérifié l'effet de l'épaisseur totale de l'OLED en termes de microcavité. La structure de la diode utilisée, correspondant à une OLED blanche (pour épaisseur de DPVBi = 60 nm), est la suivante :



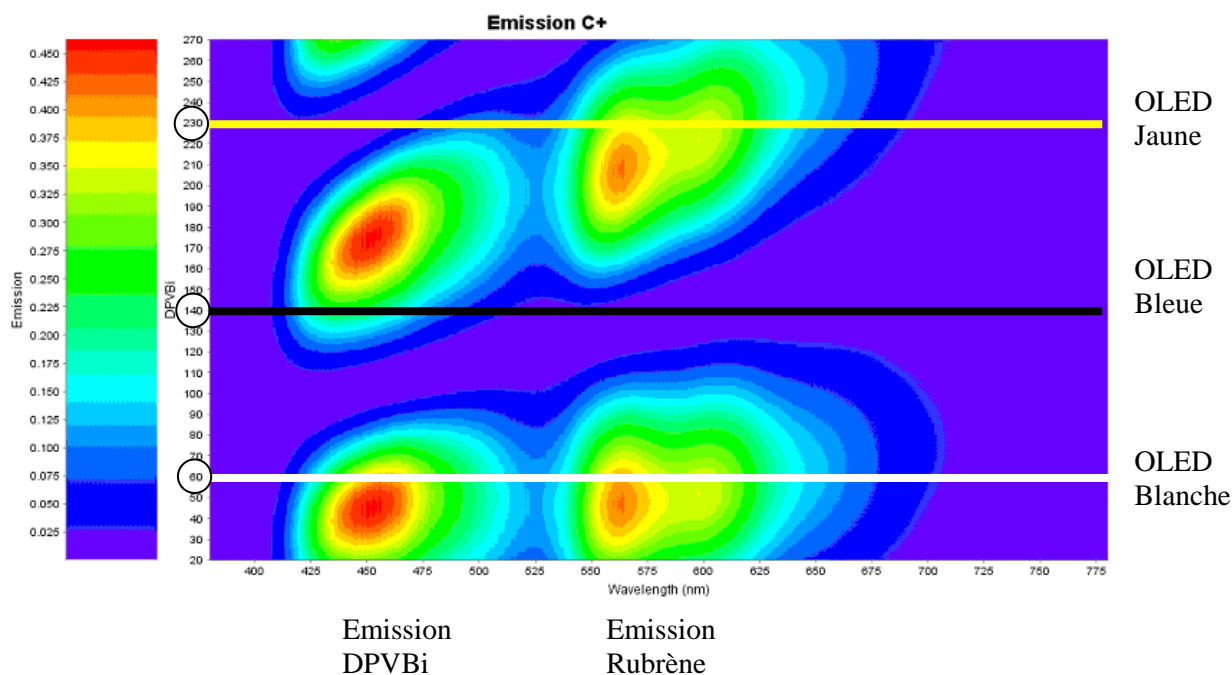
Les épaisseurs (en nm) sont entre crochets :

ITO[150]/CuPc[10]/NPB[45.5]/ Rub[1]/NPB[3.5]/ DPVBI[x]/ Alq₃[10]/ LiF[1.2]/ Al[100]

On fait varier l'épaisseur x de DPVBi entre 20 et 270 nm dans une OLED de ce type, avec une fine couche de Rubrène insérée dans du NPB.

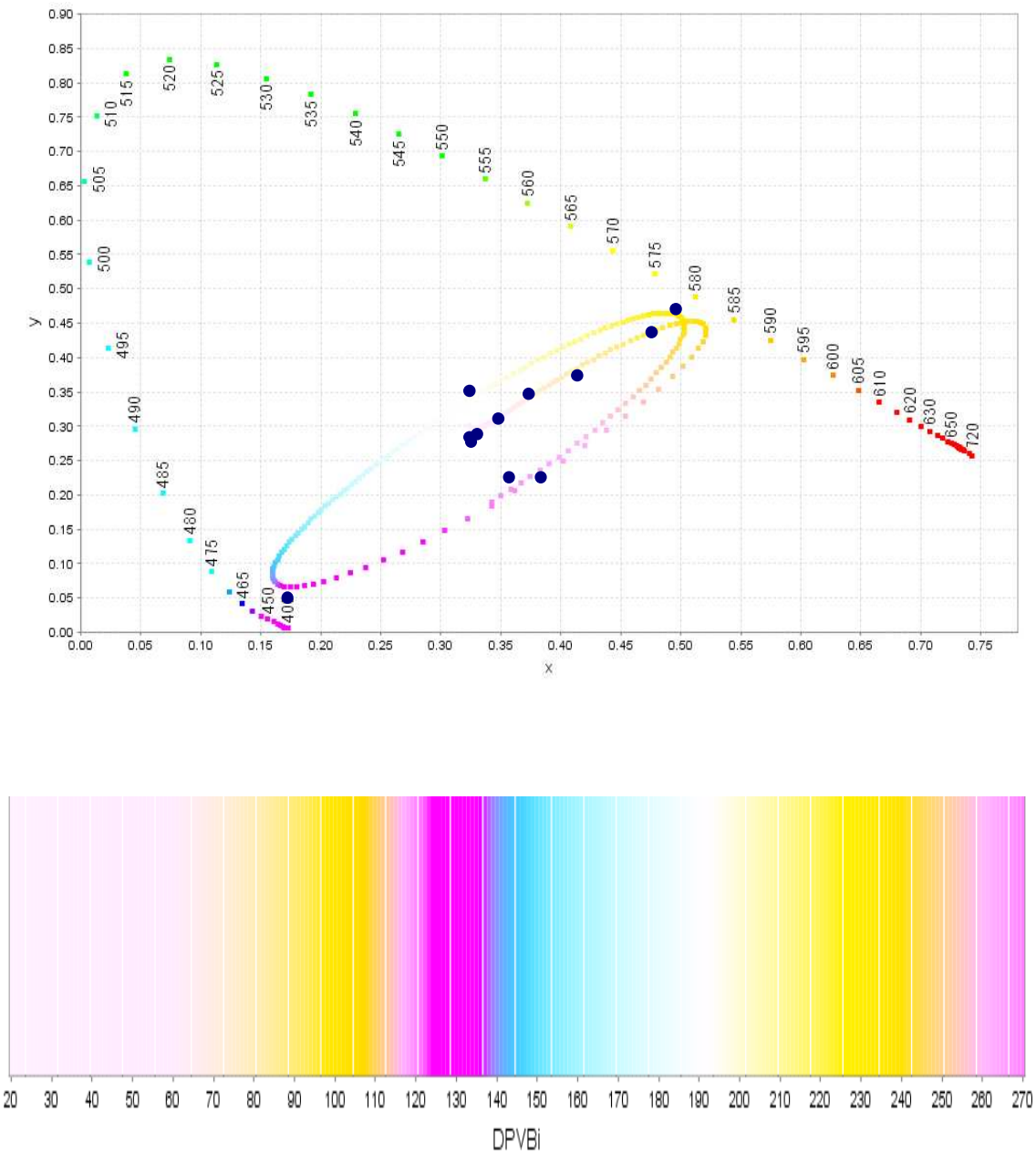
On montre, en comparant avec des simulations sous le logiciel *ETFOS*® les résultats expérimentaux, que les comportements observés sont dus à des effets de cavité optique.

Simulations : Les intensités d'émission du bleu (DPVBi) et du jaune (Rubrène) pour différentes épaisseurs de DPVBi sont données dans la figure ci-dessous :



ETFOS prévoit une variation de la couleur d'émission de l'OLED qui passe du blanc pour $x = 60$ nm, au jaune pour $x = 230$ nm avec un point intermédiaire $x = 140$ nm correspondant à une émission bleue. Ces variations de couleurs sont dues à l'effet de microcavité, et selon l'épaisseur du DPVBi, l'épaisseur totale de l'OLED varie et les champs optiques respectifs du bleu et du jaune varient.

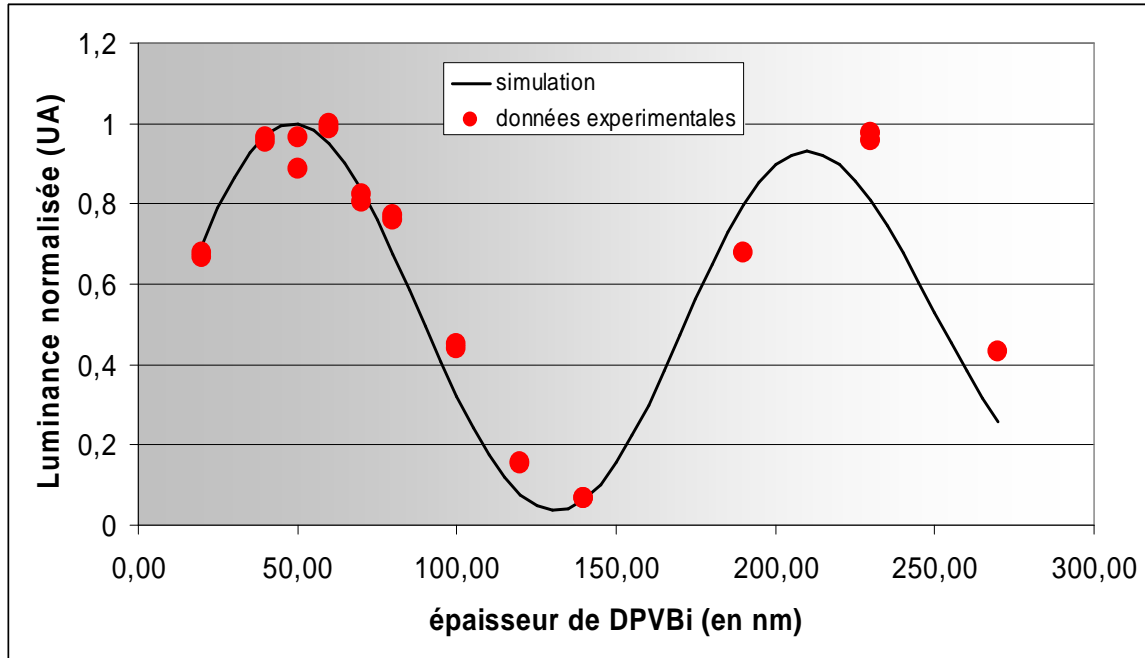
Les coordonnées chromatiques CIE des points simulés et des points expérimentaux (points bleus) ainsi que la couleur correspondante sont données dans les deux figures ci-dessous :



Toutes les couleurs intermédiaires comprises entre le bleu et le jaune sont ainsi couvertes.

Résultats expérimentaux :

La luminance normalisée des points simulés et des points expérimentaux d'une part et les coordonnées CIE des diodes réalisées d'autre part sont données ci-dessous.



Conclusion :

Les simulations sous *ETFOS* permettent de prévoir la couleur d'émission de la diode et sa luminance. Comme *ETFOS* est purement basé sur des effets optiques, les variations de la couleur observées sont dues aux effets de microcavité.

ANNEXE VI : Calcul du CRI (Color Rendering Index)

L'indice de rendu des couleurs (CRI, pour « Color Rendering Index » en anglais) est une donnée primordiale caractérisant une source de lumière blanche. Le principe de la mesure du CRI consiste à comparer les spectres de réflexion obtenus de 8 échantillons de référence quand ils sont éclairés par la source à caractériser et par un illuminant de référence. Le CRI a une valeur numérique maximale de 100. En d'autres termes, le CRI d'une source blanche est d'autant plus important que celle-ci est capable d'éclairer des objets colorés sans que le spectre réfléchi par ceux-ci diffère de celui obtenu avec un éclairage par une lumière naturelle. Pour une source de lumière blanche dédiée à l'éclairage (WOLED notamment), on cherche typiquement à obtenir une valeur supérieure à 80.

Soit $P(\lambda)$ la puissance spectrale optique de la source à mesurer (puissance par unité de longueur d'onde).

a) On calcule les coordonnées trichromatiques :

$$X = \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda) P(\lambda) d\lambda, \quad \text{avec } \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \text{ les fonctions colorimétriques pour un observateur standard}$$

(CIE1931).

b) On utilise la transformation suivante pour se ramener dans l'espace CIE 1960 (u, v) :

$$u = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z} \quad \text{et} \quad v = \frac{6Y}{X + 15Y + 3Z}$$

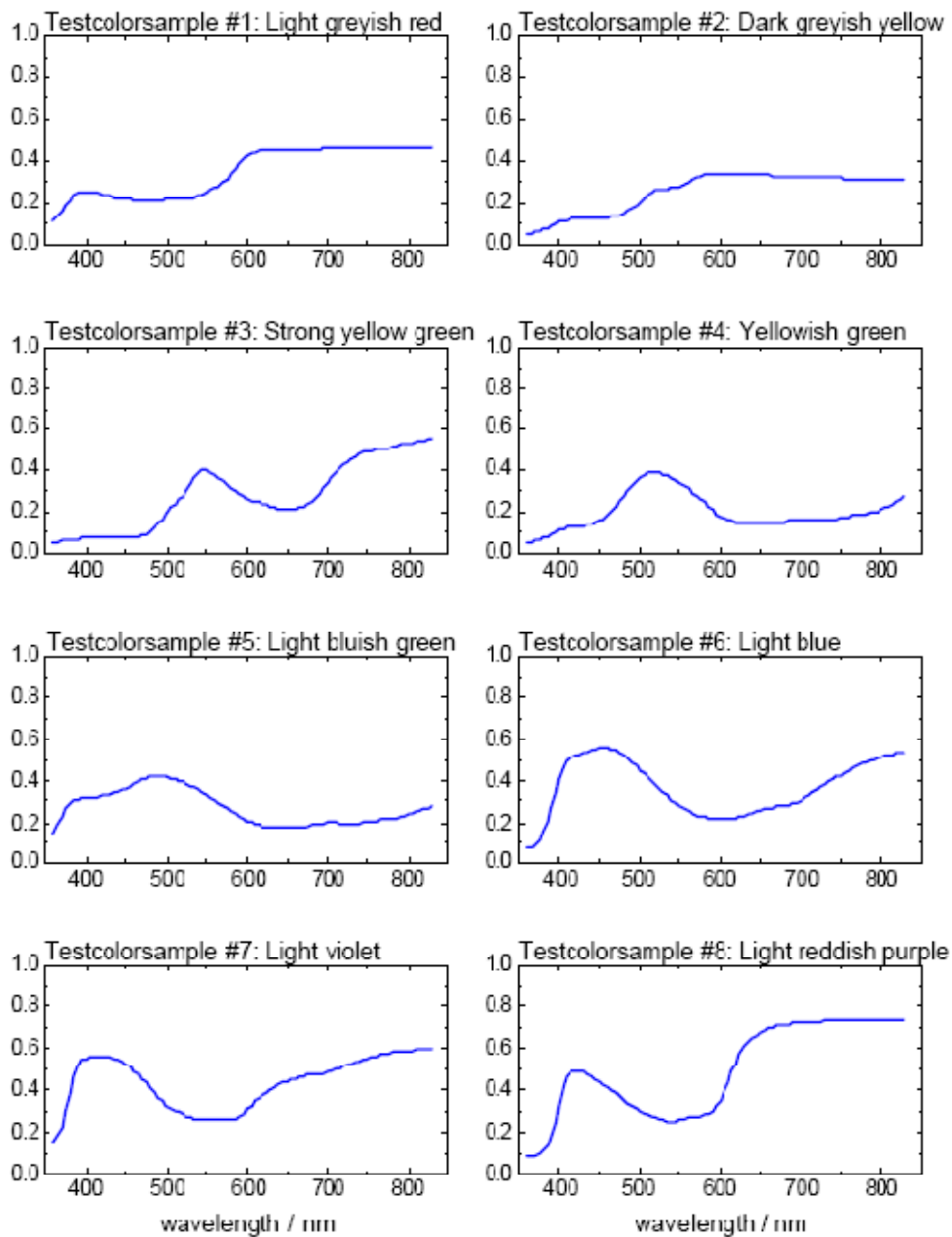
c) On définit les notations suivantes :

- Indice k : source à mesurer ;
- Indice r : illuminant de référence ;

- Indice i : après réflexion sur l'échantillon i (15 échantillons, mais seulement 8 sont utilisés la plupart du temps) ;

Les coefficients de réflexion des 8 échantillons de référence utilisés sont donnés ci-après.

Spectres des coefficients de réflexion (Réflectivité) $R(\lambda)$
et la couleur associée des 8 échantillons de référence
[d'après la définition officielle CIE de 1978]



Par exemple : $u_{k,i} = u$ pour la source k réfléchi par l'échantillon i

$u_{r,3} = u$ pour l'illuminant de référence et réfléchi par l'échantillon 3 de coefficient $R(\lambda)$ connu et tabulé.

$$u_{k,i} = \frac{4X_{k,i}}{X_{k,i} + 15Y_{k,i} + 3Z_{k,i}} \text{ avec } X_{k,i} = \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda)P(\lambda)R_i(\lambda)d\lambda$$

d) Pour tenir compte du décalage en couleur dû à l'adaptation de l'œil (un objet de couleur x sous un éclairage E apparaît toujours de la même couleur x après passage à l'éclairage $E' \neq E$ car l'œil compense la différence), on définit :

On définit les fonctions :

$$c = \frac{4 - u - 10v}{v} \quad d = \frac{1,708v + 0,404 - 1,481u}{v}$$

Avec tous les indices adéquats : $c_k, c_r, c_{k,i}, c_{r,i}$ ou $d_k, d_r, d_{k,i}, d_{r,i}$

$$\text{Et } u'_{k,i} = \frac{10,872 + 0,404 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - 4 \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}}{16,518 + 1,481 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}} \quad \text{et } v'_{k,i} = \frac{5,52}{16,518 + 1,481 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}}$$

On pose : $u'_k = u_r$ et $v'_k = v_r$

e) On passe dans l'espace conforme de 1964 :

$$\begin{aligned} W^*_{r,i} &= 25(Y_{r,i})^{1/3} - 17 & W^*_{k,i} &= 25(Y_{k,i})^{1/3} - 17 \\ U^*_{r,i} &= 13W^*_{r,i}(u_{r,i} - u_r) & U^*_{k,i} &= 13W^*_{k,i}(u'_{k,i} - u'_k) \\ V^*_{r,i} &= 13W^*_{r,i}(v_{r,i} - v_r) & V^*_{k,i} &= 13W^*_{k,i}(v'_{k,i} - v'_k) \end{aligned}$$

Normalisation :

On définit $Y_r = Y_k = 100$ et $Y_{r,i}$ et $Y_{k,i}$ sont définis par conséquence. ($Y_k = A \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$, avec A tel que $Y_k = 100$).

On pose

$$\Delta U_i^* = U_{r,i}^* - U_{k,i}^*$$

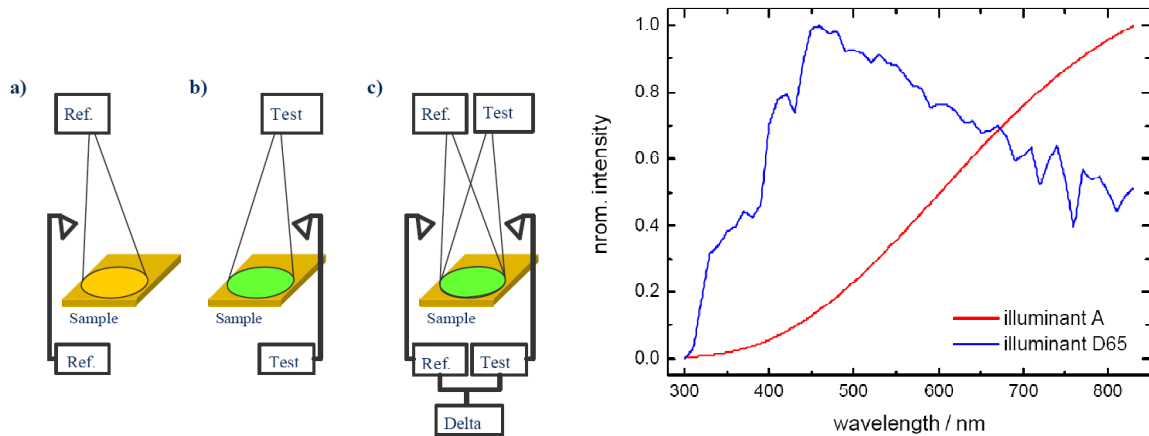
$$\Delta V_i^* = V_{r,i}^* - V_{k,i}^*$$

$$\Delta W_i^* = W_{r,i}^* - W_{k,i}^*$$

Et $\Delta E_i = \sqrt{(\Delta U_i^*)^2 + (\Delta V_i^*)^2 + (\Delta W_i^*)^2}$

Le CRI est alors donné par la formule finale :

$$CRI = 100 - 4,6 \sum_{i=1}^8 \frac{\Delta E_i}{8}$$



Principes de mesure du CRI (à gauche) et spectres de deux illuminants (à droite).

Choix de l'illuminant :

→ Il faut commencer par définir la CCT (Correlated Color Temperature), qui est la température du corps noir le plus proche de la source à mesurer.

Une formule possible donnant la CCT est donnée par [154] :

$$CCT = A_0 + A_1 e^{-n/t_1} + A_2 e^{-n/t_2} + A_3 e^{-n/t_3}$$

Avec $n = \frac{x - x_e}{y - y_e}$, où (x, y) sont les coordonnées trichromatiques CIE 1931, de la source à étudier, définies par :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{et} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

Et les constantes :

$$\begin{array}{llll} x_e = 0,3366 & A_0 = -949,86315 & A_2 = 28,70599 & t_1 = 0,92159 \\ y_e = 0,1735 & A_1 = 6253,80338 & A_3 = 0,00004 & t_2 = 0,20039 \\ & & & t_3 = 0,07125 \end{array}$$

Cette formule n'est valable que pour des températures appartenant à [3000 – 50 000 K].

→ Il faut choisir pour l'illuminant du CRI le Corps Noir de température CCT. On rappelle la

formule du Corps Noir : $I(\lambda) = \frac{\alpha}{\beta(\gamma - 1)}$ avec $\alpha = 2\pi hc^2$, $\beta = \lambda^5$ et $\gamma = \exp(hc / \lambda kT)$

Cependant, pour $CCT > 5500 \text{ K}$, il est recommandé par la CIE d'utiliser le D65, correspondant à la lumière du jour (voir figure précédente).

Références bibliographiques

- [1] M. Pope, Kallmann, H.P., Magnante, P., "Electroluminescence in organic crystals," *J.Chem. Phys.*, vol. 38, pp. 2042-2043, 1963.
- [2] A. J. Heeger, "Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials," *Reviews Of Modern Physics*, vol. 73, pp. 681-700, 2001.
- [3] A. G. MacDiarmid, "Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers," *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, pp. 701, 2001.
- [4] H. Shirakawa, "Nobel Lecture: The discovery of polyacetylene film - the dawning of an era of conducting polymers," *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, pp. 713, 2001.
- [5] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, "Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films," *Thin Solid Films*, vol. 94, pp. 171, 1982.
- [6] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic Electroluminescent Diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 51, pp. 913-915, 1987.
- [7] A. Misra, P. Kumar, M. N. Kamalasanan, and S. Chandra, "White organic LEDs and their recent advancements," *Semiconductor Science And Technology*, vol. 21, pp. R35-R47, 2006.
- [8] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, "Light-Emitting-Diodes Based On Conjugated Polymers," *Nature*, vol. 347, pp. 539-541, 1990.
- [9] A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light.*, vol. 37, 1998.
- [10] A. C. Grimsdale, *Organic Light-Emitting Devices*: Weinheim: Wiley-VCH., 2006.
- [11] M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, and Z. V. Vardeny, "Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in [pi]-conjugated polymers," *Nature*, vol. 409, pp. 494, 2001.
- [12] J. S. Wilson, A. S. Dhoot, A. J. A. B. Seeley, M. S. Khan, A. Kohler, and R. H. Friend, "Spin-dependent exciton formation in [pi]-conjugated compounds," *Nature*, vol. 413, pp. 828, 2001.
- [13] M. Segal, M. A. Baldo, R. J. Holmes, S. R. Forrest, and Z. G. Soos, "Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials," *Physical Review B*, vol. 68, pp. 075211, 2003.
- [14] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film," *Physical Review B*, vol. 60, pp. 14422-14428, 1999.
- [15] E. Tutis, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, "Image force effects at contacts in organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 3880, 1999.
- [16] S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*. New York, 1981.
- [17] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc.*, vol. 119, pp. 173, 1928.
- [18] S. Forget, Chénais, S. and Siove, A., *Organic light emitting diodes*, Livre - à paraître.

- [19] A. Miller and E. Abrahams, "Impurity Conduction at Low Concentrations," *Physical Review*, vol. 120, pp. 745, 1960.
- [20] R. A. Marcus, "Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment," *Reviews of Modern Physics*, vol. 65, pp. 599, 1993.
- [21] M. Raikh and X. Wei, "Current-Voltage Characteristics of Polymer Light-Emitting Diode at Low Voltages," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 256, pp. 563, 1994.
- [22] J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, "Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, pp. 5804, 2002.
- [23] H. Bässler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study," *physica status solidi (b)*, vol. 175, pp. 15-56, 1993.
- [24] M. Pope and C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Solids," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 35, pp. 613-655, 1984.
- [25] F. Jean, "Diodes électroluminescentes organiques à microcavités résonnantes compatibles CMOS," in *Thèse (Optoélectronique)*, vol. Doctorat. Bretagne occidentale: Université Bretagne occidentale, 2002.
- [26] S. Moller and S. R. Forrest, "Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays," *Journal Of Applied Physics*, vol. 91, pp. 3324-3327, 2002.
- [27] C. F. Madigan, M. H. Lu, and J. C. Sturm, "Improvement of output coupling efficiency of organic light-emitting diodes by backside substrate modification," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 1650-1652, 2000.
- [28] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, and J. M. Phillips, "Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 6954, 1996.
- [29] Shinar J., *Organic Light-emitting Devices a survey*: Springer, 2004.
- [30] Hecht E., *Optics*: Addison-Wesley, 2002, 698 pages.
- [31] M. Schott, "Introduction to the physics of organic electroluminescence," *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IV - Physics*, vol. 1, pp. 381, 2000.
- [32] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, and J. Blochwitz-Nimoth, "Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes," *Organic Electronics*, vol. 4, pp. 89, 2003.
- [33] H. Matsushima, S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa, "Organic electrophosphorescent devices with mixed hole transport material as emission layer," *Current Applied Physics*, vol. 5, pp. 305, 2005.
- [34] H. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merritt, Y. Iizumi, J. Kido, and Z. H. Kafafi, "Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 2642, 1999.

- [35] M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices," *Pure And Applied Chemistry*, vol. 71, pp. 2095-2106, 1999.
- [36] M. Baldo, "The electronic and optical properties of amorphous organic semiconductors," in *Thesis (Electrical engineering)*, vol. Doctor of philosophy. Princeton: Princeton University, 2001.
- [37] M. Agrawal, Y. Sun, S. R. Forrest, and P. Peumans, "Enhanced outcoupling from organic light-emitting diodes using aperiodic dielectric mirrors," *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 241112, 2007.
- [38] Commission Internationale de l'Eclairage, "Method of measuring and specifying color rendering properties of light sources," *Publ. CIE 13.3-1995*.
- [39] H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chenais, M. C. Castex, B. Geffroy, D. Ades, and A. Siove, "Doped and non-doped organic light-emitting diodes based on a yellow carbazole emitter into a blue-emitting matrix," *Synthetic Metals*, vol. 157, pp. 198, 2007.
- [40] A. R. Duggal, "Organic Electroluminescent Devices for Solid State Lighting," *GE Global Research, Technical Information Series*, vol. 2003GRC198, 2003.
- [41] Besson D., *Insee Première*, vol. N° 1176, Fév. 2008.
- [42] Grosmesnil O., *Insee Première*, vol. N° 845, Mai 2002.
- [43] B. W. D'Andrade and S. R. Forrest, "White organic light-emitting devices for solid-state lighting," *Advanced Materials*, vol. 16, pp. 1585-1595, 2004.
- [44] Olla, "OLLA White Paper on the Necessity of Luminous Efficacy Measurement standardisation of OLED Light Sources," White paper IST-004607 OLLA, Sept. 2007.
- [45] B. W. D'Andrade, R. J. Holmes, and S. R. Forrest, "Efficient organic electrophosphorescent white-light-emitting device with a triple doped emissive layer," *Advanced Materials*, vol. 16, pp. 624+, 2004.
- [46] H. Kanno, N. C. Giebink, Y. R. Sun, and S. R. Forrest, "Stacked white organic light-emitting devices based on a combination of fluorescent and phosphorescent emitters," *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 023503, 2006.
- [47] H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chenais, M. C. Castex, D. Ades, A. Siove, and B. Geffroy, "White organic light-emitting diodes with fine chromaticity tuning via ultrathin layer position shifting," *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 183513, 2006.
- [48] X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, "Multilayer polymer light-emitting diodes: White-light emission with high efficiency," *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 2053+, 2005.
- [49] W. F. Xie, Z. J. Wu, S. Y. Liu, and S. T. Lee, "Non-doped-type white organic light-emitting devices based on yellow-emitting ultrathin 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene and blue-emitting 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl," *Journal Of Physics D-Applied Physics*, vol. 36, pp. 2331-2334, 2003.
- [50] T. Tsuji, S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa, "Nondoped-type white organic electroluminescent devices utilizing complementary color and exciton diffusion," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 3329-3331, 2002.

- [51] K. O. Cheon and J. Shinar, "Bright white small molecular organic light-emitting devices based on a red-emitting guest-host layer and blue-emitting 4,4'-(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 1738-1740, 2002.
- [52] S. Koichi, C. Masayuki, Y. Yuji, A. Reiko, and Y. Kiyoshi, "Color Control and White Emission of Organic Light-Emitting Device by External Light," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, pp. L345-L347, 2007.
- [53] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, and C. H. Chen, "Electroluminescence Of Doped Organic Thin-Films," *Journal Of Applied Physics*, vol. 65, pp. 3610-3616, 1989.
- [54] Park J., Park S., Choi B., and Lee J., " White Organic Light-Emitting Diodes Based on Dual Partial Dye Doping," in *NUSOD '07 International Conference*. Newark, DE: IEEE, 2007.
- [55] Y. H. Xu, J. B. Peng, J. X. Jiang, W. Xu, W. Yang, and Y. Cao, "Efficient white-light-emitting diodes based on polymer codoped with two phosphorescent dyes," *Applied Physics Letters*, vol. 87, pp. 193502, 2005.
- [56] T. A. Beierlein, B. Ruhstaller, D. J. Gundlach, H. Riel, S. Karg, C. Rost, and W. Rie, "Investigation of internal processes in organic light-emitting devices using thin sensing layers," *Synthetic Metals*, vol. 138, pp. 213, 2003.
- [57] J. Zhu, W. Li, Z. Su, B. Chu, L. Han, D. Yang, D. Bi, B. Li, Z. Hu, Z. Zhang, and T. Tsuboi, "Lighting object-based nondoped-type white organic light-emitting diode with N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-benzidine)-4,4'-diamine as the chromaticity-tuning layer," *Opt. Lett.*, vol. 32, pp. 3537, 2007.
- [58] H.-H. Huang, S.-Y. Chu, P.-C. Kao, and Y.-C. Chen, "High efficiency white organic light emitting diodes using Rubrene doped N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine as an emitting layer," *Thin Solid Films*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [59] W. Li, J. Yu, T. Wang, Y. Jiang, and B. Wei, "Electroluminescence of organic light-emitting diodes with an ultra-thin layer of dopant," *Materials Science and Engineering: B*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [60] G. Li and J. Shinar, "Combinatorial fabrication and studies of bright white organic light-emitting devices based on emission from rubrene-doped 4,4'-(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 5359-5361, 2003.
- [61] G. Parthasarathy, G. Gu, and S. R. Forrest, "A full-color transparent metal-free stacked organic light emitting device with simplified pixel biasing," *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 907-+, 1999.
- [62] A. R. Duggal, J. J. Shiang, C. M. Heller, and D. F. Foust, "Organic light-emitting devices for illumination quality white light," *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 3470, 2002.
- [63] H. Y. Zhen, W. Xu, W. King, Q. L. Chen, Y. H. Xu, J. X. Jiang, J. B. Peng, and Y. Cao, "White-light emission from a single polymer with singlet and triplet chromophores on the backbone," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, pp. 2095-2100, 2006.
- [64] M. Castellani and D. Berner, "Competition between excitons and exciplexes: Experiments on multilayered organic light emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, pp. 024509, 2007.

- [65] M. Castellani, "Interface issues in organic semiconductor based devices," EPFL, 2006.
- [66] W. Riess, H. Riel, T. Beierlein, W. Brütting, P. Müller, and P. F. Seidler, "Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting devices," *IBM J. Res. & Dev.*, vol. 45, pp. 77, 2001.
- [67] D. Wang, W. Li, B. Chu, Z. Su, D. Bi, D. Zhang, J. Zhu, F. Yan, Y. Chen, and T. Tsuboi, "Highly efficient green organic light-emitting diodes from single exciplex emission," *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. 053304, 2008.
- [68] Y. Liu, J. Guo, H. Zhang, and Y. and Wang, "Reply," *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 41, pp. 2274, 2002.
- [69] J. Feng, F. Li, W. B. Gao, S. Y. Liu, Y. Liu, and Y. Wang, "White light emission from exciplex using tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum as chromaticity-tuning layer," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 3947-3949, 2001.
- [70] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, and J. A. G. Williams, "Mixing of Excimer and Exciplex Emission: A New Way to Improve White Light Emitting Organic Electrophosphorescent Diodes," *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 4000-4005, 2007.
- [71] S. Tokito, T. Tsutsui, and Y. Taga, "Microcavity organic light-emitting diodes for strongly directed pure red, green, and blue emissions," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 2407, 1999.
- [72] V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. Alexander, P. Djurovich, B. W. D'andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "High efficiency single dopant white electrophosphorescent light emitting diodes," *New J. Chem.*, vol. 26, pp. 1171-1178, 2002.
- [73] Y. Sun and S. R. Forrest, "High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers," *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 263503, 2007.
- [74] B. W. D'Andrade, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Controlling exciton diffusion in multilayer white phosphorescent organic light emitting devices," *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 147-+, 2002.
- [75] G. Cheng, Y. Zhang, Y. Zhao, Y. Lin, C. Ruan, S. Liu, T. Fei, Y. Ma, and Y. Cheng, "White organic light-emitting devices with a phosphorescent multiple emissive layer," *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 043504, 2006.
- [76] F. Guo and D. Ma, "White organic light-emitting diodes based on tandem structures," *Applied Physics Letters*, vol. 87, pp. 173510, 2005.
- [77] T. Shiga, H. Fujikawa, and Y. Taga, "Design of multiwavelength resonant cavities for white organic light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 19, 2003.
- [78] C. Zhang, X. Liu, L. Qin, W. Zhu, and L. Wang, "White microcavity organic light-emitting diode based on one emitting material," *Journal of Luminescence*, vol. 122-123, pp. 590, 2007.
- [79] B. Geffroy, N. Lemaitre, J. Lavigne, C. Denis, P. Maise, and P. Raimond, "Bright White Organic Light-Emitting Diode With Dual Doped Blue and Yellow-Orange Emitting Layers," *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, vol. 37, pp. 9-19, 2007.

- [80] M. Mazzeo, D. Pisignano, L. Favaretto, G. Sotgiu, G. Barbarella, R. Cingolani, and G. Gigli, "White emission from organic light emitting diodes based on energy down-conversion mechanisms," *Synthetic Metals*, vol. 139, pp. 675, 2003.
- [81] M. Cocchi, J. Kalinowski, D. Virgili, V. Fattori, S. Develay, and J. A. G. Williams, "Single-dopant organic white electrophosphorescent diodes with very high efficiency and its reduced current density roll-off," *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 163508, 2007.
- [82] Y. R. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. W. Ma, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices," *Nature*, vol. 440, pp. 908-912, 2006.
- [83] UDC, "Advances in white OLED performance," *III-Vs Review*, vol. 19, pp. 18, 2006.
- [84] K. Fehse, G. Schwartz, K. Walzer, and K. Leo, "Combination of a polyaniline anode and doped charge transport layers for high-efficiency organic light emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, pp. 124509, 2007.
- [85] M. S. Kim, C. H. Jeong, J. T. Lim, and G. Y. Yeom, "White top-emitting organic light-emitting diodes using one-emissive layer of the DCJTB doped DPVBi layer," *Thin Solid Films*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [86] K. Brunner, A. vanDijken, H. Borner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kikken, and B. M. W. Langeveld, "Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Tuning the HOMO Level without Influencing the Triplet Energy in Small Molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 6035-6042, 2004.
- [87] K. Akedo, A. Miura, H. Fujikawa, and Y. Taga, "Flexible OLEDs for Automobiles using SiNx/CNx:H multi-layer Barrier Films and Epoxy Substrates," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 19, pp. 203, 2006.
- [88] K. Yamashita, T. Mori, and T. Mizutani, "Encapsulation of organic light-emitting diode using thermal chemical-vapour-deposition polymer film," *Journal of Physics D: Applied Physics*, pp. 740, 2001.
- [89] P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett, and M. B. Sullivan, "Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays," *Displays*, vol. 22, pp. 65, 2001.
- [90] P. Taillepiere, "Diodes Electroluminescentes organiques: Etudes des Efficacités Lumineuses et du Traitement Ionique des Electrodes pour l'Amélioration du Vieillissement.," in *Electronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique*, vol. Doctorat: Limoges, Thèse 2006.
- [91] A. Fischer, S. Chenais, S. Forget, M. C. Castex, D. Ades, A. Siove, C. Denis, P. Maisse, and B. Geffroy, "Highly efficient multilayer organic pure blue light emitting diodes with substituted carbazoles compounds in the emitting layer," *Journal Of Physics D-Applied Physics*, vol. 39, pp. 917-922, 2006.
- [92] J. Lam, T. C. Gorjanc, Y. Tao, and M. D'Lorio, "Selective doping of multilayer organic light emitting devices," presented at Papers from the ninth canadian semiconductor technology conference, Ottawa, Canada, 2000.

- [93] S. M. Tadayyon, H. M. Grandin, K. Griffiths, P. R. Norton, H. Aziz, and Z. D. Popovic, "CuPc buffer layer role in OLED performance: a study of the interfacial band energies," *Organic Electronics*, vol. 5, pp. 157, 2004.
- [94] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, "Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes," *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 4556-4573, 2004.
- [95] V. Bulovic, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts," *Chemical Physics Letters*, vol. 287, pp. 455, 1998.
- [96] W.-C. Shen, Y. K. Su, and L.-W. Ji, "High brightness OLED with dual emitting layers," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 445-446, pp. 509, 2007.
- [97] G. Li, C. H. Kim, Z. Zhou, J. Shinar, K. Okumoto, and Y. Shirota, "Combinatorial study of exciplex formation at the interface between two wide band gap organic semiconductors," *Applied Physics Letters*, vol. 88, pp. 253505, 2006.
- [98] C. Shen, "Chemical and electronic structures of metal/organic interfaces," in *Electrical engineering*, vol. Doctor of Philosophy. Princeton: Princeton University, Thesis 2001.
- [99] R. F. Salzman, J. Xue, B. P. Rand, A. Alexander, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "The effects of copper phthalocyanine purity on organic solar cell performance," *Organic Electronics*, vol. 6, pp. 242, 2005.
- [100] T.-Y. Chu and O.-K. Song, "Hole mobility of N,N[^{sup} [prime]]-bis(naphthalen-1-yl)-N,N[^{sup} [prime]]-bis(phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents," *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 203512, 2007.
- [101] E. I. Haskal, "Characterization of blue-light-emitting organic electroluminescent devices," *Synthetic Metals*, vol. 91, pp. 187, 1997.
- [102] S. C. Tse, H. H. Fong, and S. K. So, "Electron transit time and reliable mobility measurements from thick film hydroxyquinoline-based organic light-emitting diode," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 2033, 2003.
- [103] ETFOS Emissive Thin Film Optics Simulator, *Center for Computational Physics, Switzerland*, vol. www.fluxim.com, 2004.
- [104] P. H. Nguyen, S. Scheinert, S. Berleb, W. Brütting, and G. Paasch, "The influence of deep traps on transient current-voltage characteristics of organic light-emitting diodes," *Organic Electronics*, vol. 2, pp. 105, 2001.
- [105] I. Sokolik, A. D. Walser, R. Priestley, C. W. Tang, and R. Dorsinville, "Reactions of singlet excitons in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum," *Synthetic Metals*, vol. 84, pp. 921, 1997.
- [106] R. H. Young, C. W. Tang, and A. P. Marchetti, "Current-induced fluorescence quenching in organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 874, 2002.
- [107] J. Z. Huang, Z. Xu, F. J. Zhang, S. L. Zhao, Y. Li, L. Song, and X. R. Xu, "Dissociation of excitons in organic light-emitting diodes," *Microelectronics Journal*, vol. 38, pp. 501, 2007.
- [108] S. Liu, J. Huang, K. Yang, and H. Jiang, "Organic low-dimensional structure electroluminescent material characteristics and devices," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 33, pp. 1163, 2001.

- [109] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, "Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device," *Science*, vol. 267, pp. 1332-1334, 1995.
- [110] H. Murata, C. D. Meritt, and Z. H. Kafafi, "Emission mechanism in rubrene-doped molecular organic light-emitting diodes: direct carrier recombination at luminescent centers," *IEEE J. Sel. Top. in Quant. Electron.*, vol. 4, pp. 119, 1998.
- [111] S. Desportes, Z. Yatabe, S. Baumlín, V. Génot, J.-P. Lefèvre, H. Ushiki, J. A. Delaire, and R. B. Pansu, "Fluorescence lifetime imaging microscopy for in situ observation of the nanocrystallization of rubrene in a microfluidic set-up," *Chemical Physics Letters*, vol. 446, pp. 212, 2007.
- [112] D. Ades, V. Boucard, E. Cloutet, A. Siove, C. Olivero, M. C. Castex, and G. Pichler, "Photoluminescence of donor-acceptor carbazole-based molecules in amorphous and powder forms," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 7290, 2000.
- [113] V. Bulovic, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts," *Chemical Physics Letters*, vol. 287, pp. 455-460, 1998.
- [114] E. L. Williams, K. Haavisto, G. J. Li, and E. Jabbour, "Excimer-Based White Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Nearly 100 % Internal Quantum Efficiency," *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 197-202, 2007.
- [115] G. Schwartz, Pfeiffer, M., Reineke, S., Walzer, K., Leo, K., "Harvesting Triplet Excitons from Fluorescent Blue Emitters in White Organic Light-Emitting Diodes," *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 3672-3676, 2007.
- [116] Y. Wu, Y. C. Zhou, H. R. Wu, Y. Q. Zhan, J. Zhou, S. T. Zhang, J. M. Zhao, Z. J. Wang, X. M. Ding, and X. Y. Hou, "Metal-induced photoluminescence quenching of tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum," *Applied Physics Letters*, vol. 87, pp. 044104, 2005.
- [117] A. L. Burin and M. A. Ratner, "Exciton Migration and Cathode Quenching in Organic Light Emitting Diodes," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, pp. 4704-4710, 2000.
- [118] M. A. Baldo and S. R. Forrest, "Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. Transient analysis of triplet energy transfer," *Physical Review B*, vol. 62, pp. 10958-10966, 2000.
- [119] N. Matsusue, S. Ikame, Y. Suzuki, and H. Naito, "Charge-carrier transport and triplet exciton diffusion in a blue electrophosphorescent emitting layer," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, pp. 123512, 2005.
- [120] M. Lebental, Choukri, H., Forget, S., Chenais, S., Geffroy, B., Siove, A., Tutis, E., "Diffusion of Triplet excitons in a working Organic Light-Emitting Diode.," *Soumis PRB (2008)*.
- [121] B. Ruhstaller, T. Beierlein, H. K. Riel, S., J. C. Scott, and W. Riess, "Simulating electronic and optical processes in multilayer organic light-emitting devices," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 9, pp. 723, 2003.
- [122] C. L. Yang, Z. K. Tang, W. K. Ge, J. N. Wang, Z. L. Zhang, and X. Y. Jian, "Exciton diffusion in light-emitting organic thin films studied by photocurrent spectra," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 1737, 2003.

- [123] M. S. Kim, C. H. Jeong, J. T. Lim, and G. Y. Yeom, "White top-emitting organic light-emitting diodes using one-emissive layer of the DCJTB doped DPVBi layer," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 3590, 2008.
- [124] X. Y. Zheng, W. Q. Zhu, Y. Z. Wu, X. Y. Jiang, R. G. Sun, Z. L. Zhang, and S. H. Xu, "A white OLED based on DPVBi blue light emitting host and DCJTB red dopant," *Displays*, vol. 24, pp. 121, 2003.
- [125] H. Yang, W. Xie, Y. Zhao, J. Hou, and S. Liu, "High efficiency small molecule white organic light-emitting devices with a multilayer structure," *Solid State Communications*, vol. 139, pp. 468, 2006.
- [126] M. S. Kim, J. T. Lim, C. H. Jeong, J. H. Lee, and G. Y. Yeom, "White organic light-emitting diodes from three emitter layers," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 891, 2006.
- [127] S. H. Kim, J. Jang, and J. Y. Lee, "Relationship between host energy levels and device performances of phosphorescent organic light-emitting diodes with triplet mixed host emitting structure," *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 083511, 2007.
- [128] G. Cheng, Y. Zhang, Y. Zhao, S. Liu, and Y. Ma, "Improved efficiency for white organic light-emitting devices based on phosphor sensitized fluorescence," *Applied Physics Letters*, vol. 88, pp. 083512, 2006.
- [129] R. C. Powell and Z. G. Soos, "Singlet exciton energy transfer in organic solids," *Journal of Luminescence*, vol. 11, pp. 1, 1975.
- [130] N. C. Giebink, Y. Sun, and S. R. Forrest, "Transient analysis of triplet exciton dynamics in amorphous organic semiconductor thin films," *Organic Electronics*, vol. 7, pp. 375-386, 2006.
- [131] A. J. Lewis, A. Ruseckas, O. P. M. Gaudin, G. R. Webster, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, "Singlet exciton diffusion in MEH-PPV films studied by exciton-exciton annihilation," *Organic Electronics*, vol. 7, pp. 452, 2006.
- [132] M. Pope, B. J. Braams, and H. C. Brenner, "Diffusion of excitons in systems with non-planar geometry: theory," *Chemical Physics*, vol. 288, pp. 105, 2003.
- [133] G. Schwartz, K. Fehse, M. Pfeiffer, K. Walzer, and K. Leo, "Highly efficient white organic light emitting diodes comprising an interlayer to separate fluorescent and phosphorescent regions," *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 083509, 2006.
- [134] D. Qin and Y. Tao, "White organic light-emitting diode comprising of blue fluorescence and red phosphorescence," *Applied Physics Letters*, vol. 86, pp. 113507, 2005.
- [135] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 3693, 2003.
- [136] R. C. Powell and R. G. Kepler, "On the question of singlet exciton diffusion in anthracene," *Journal of Luminescence*, vol. 1-2, pp. 254, 1970.
- [137] K. G. Amal and F. Tom, "Merocyanine organic solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, pp. 5982-5989, 1978.
- [138] Y. C. Zhou, L. L. Ma, J. Zhou, X. M. Ding, and X. Y. Hou, "Effect of a sensing layer on triplet exciton diffusion in organic films," *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 75, pp. 132202, 2007.

- [139] Y. C. Zhou, Y. Wu, L. L. Ma, J. Zhou, X. M. Ding, and X. Y. Hou, "Exciton migration in organic thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, pp. 023712, 2006.
- [140] S. Reineke, G. Schwartz, K. Walzer, and K. Leo, "Reduced efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting diodes by suppression of triplet-triplet annihilation," *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 123508, 2007.
- [141] H. Yang, W. Xie, Y. Zhao, J. Hou, and S. Liu, "Enhanced current efficiency in organic light-emitting devices using 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl as hole-buffer layer," *Solid-State Electronics*, vol. 51, pp. 111, 2007.
- [142] M. A. Baldo, C. Adachi, and S. R. Forrest, "Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation," *Physical Review B*, vol. 62, pp. 10967-10977, 2000.
- [143] H. Houili, E. Tutis, H. Lütjens, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, "MOLED: Simulation of multilayer organic light emitting diodes," *Computer Physics Communications*, vol. 156, pp. 108-122, 2003.
- [144] V. I. Adamovich, S. R. Cordero, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, B. W. D'Andrade, and S. R. Forrest, "New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs," *Organic Electronics*, vol. 4, pp. 77, 2003.
- [145] Q. L. Song, C. M. Li, B. C.-P. Mary, M. Lu, H. Yang, and X. Y. Hou, "Exciton Dissociation in Organic Light Emitting Diodes at the Donor-Acceptor Interface," *Physical Review Letters*, vol. 98, pp. 176403, 2007.
- [146] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, and R. C. Kwong, "High-efficiency red electrophosphorescence devices," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 1622-1624, 2001.
- [147] T. Thoms, S. Okada, J.-P. Chen, and M. Furugori, "Improved host material design for phosphorescent guest-host systems," *Thin Solid Films*, vol. 436, pp. 264, 2003.
- [148] H. Y. Ralph, W. T. Ching, and P. M. Alfred, "Current-induced fluorescence quenching in organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 874-876, 2002.
- [149] P. E. Burrows, S. R. Forrest, S. P. Sibley, and M. E. Thompson, "Color-tunable organic light-emitting devices," *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 2959-2961, 1996.
- [150] C. T. Chen, "Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices," *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 4389-4400, 2004.
- [151] M. Baldo, Segal M., "Phosphorescence as a probe of exciton formation and energy transfer in organic light emitting diodes," *physica status solidi (a)*, vol. 201, pp. 1205-1214, 2004.
- [152] T. Förster, "10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 27, pp. 7-17, 1959.
- [153] D. L. Dexter, "Cooperative Optical Absorption in Solids," *Physical Review*, vol. 126, pp. 1962, 1962.
- [154] J. Hernández-Andrés, R. L. Lee, and J. Romero, "Calculating Correlated Color Temperatures Across the Entire Gamut of Daylight and Skylight Chromaticities," *Appl. Opt.*, vol. 38, pp. 5703, 1999.

Publications principales

- **Dans des revues :**

Année 2008 :

Lebental M., **Choukri H.**, Forget S., Chenais S., Geffroy B., Siove A., Tutis E., *Diffusion of Triplet excitons in a working Organic Light-Emitting Diode*, (soumis à **PRB**).

Année 2007 :

Choukri H., Fischer A., Forget S., Chénais S., Castex M.-C., Adès D., Siove A., Geffroy B., *Doped and non-doped organic light-emitting diodes based on a yellow carbazole emitter into a blue-emitting matrix*, **Synthetic Metals**, **157**, 198-204, (2007).

Année 2006 :

Choukri H., Fischer A., Forget S., Chénais S., Castex M.-C., Adès D., Siove A., Geffroy B., *White Organic Light-Emitting Diodes with fine chromaticity tuning via ultrathin layer position shifting*, **Applied Physics Letters**, **89**, 183513, (2006).

- **Conférences internationales avec comité de lecture :**

* : présentation par **H. Choukri**

Année 2008 :

Lebental M., **Choukri H.**, Forget S., Chenais S., Geffroy B., Siove A., Tutis E., *Triplet exciton diffusion in organic light-emitting diodes*. **EOS**, European Optical Society, Paris, France (Octobre 2008), **oral**.

Choukri H., Lebental M., Forget S., Chenais S., Geffroy B., Adès D., Siove A., *Measurement of the diffusion of triplet excitons in working Organic Light Emitting Diodes*, **ICEL-7**, 7th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and related phenomena, Dresde, Allemagne (Septembre 2008), **oral**.

Choukri H., Lebental M., Forget S., Chenais S., Geffroy B., Siove A., *Measurement of triplet exciton diffusion in the context of organic lasers*, **Spie Europe – Photonics Europe 08**, Strasbourg, France (Avril 2008), **oral**.

Année 2007 :

Choukri H. *, Fischer A., Forget S., Chénais S., Castex M.-C., Geffroy B., Adès D., Siove A., *OLEDs Blanches multicouches à base d'un nouvel émetteur jaune carbazolique*, **MNPC'07**, Matériaux et Nanostructures Pi-Conjuguées, Grau du Roi, Port-Camargue, France (Septembre 2007), **oral**.

Année 2006 :

Choukri H., Fischer A., Forget S., Chénais S., Castex M.-C., Siove A., Adès D., *Color tunability (including white) in OLEDs by shifting the position of an ultrathin yellow layer in a blue matrix*, **CLEO 2006**, Conference on Lasers and Electro-Optics, Long Beach, USA, (Mai 2006), **oral**.

Choukri H. *, Fischer A., Forget S., Chénais S., Billeton T., Castex M.-C., Siove A., Adès D., Lemaître N., Denis C., Maisse P., Geffroy B., *Influence of thickness and position of an ultrathin yellow layer on color tuning (including white) of Organic Light Emitting Diodes*, **IECON-2006**, 32nd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, Paris, France, (Nov. 2006), **oral**.

Choukri H., Martinez-Gil A., Fischer A., Forget S., Chénais S., Castex M.-C., *Shifting the position of an ultrathin yellow emitting layer in a blue emitting matrix to control the color of a white OLED*, **ElecMol '06**, Third meeting in Molecular Electronics, **Best Poster Award**, Grenoble, France, (Déc. 2006), **poster**.

• **séminaires, workshop :**

Année 2008 :

Choukri H. *, *L'optoélectronique organique au service des OLEDs blanches*, Conférence invité, Faculté des Sciences Dhar Mehraz de Fès (FSDM), Maroc (Avril 2008).

Année 2007 :

Choukri H. *, Fischer A., Forget S., Chénais S., Martinez-Gil A., Castex M.-C., Geffroy B., Adès D., Siove A., *Diffusion des excitons dans une OLED multicouche : contrôle de la couleur et obtention de lumière blanche*, **JNRDM'07**, Journée Nationale du Réseau des Doctorants en Microélectronique, IEMN, Villeneuve-d'Ascq, France (Mai 2007).

Choukri H. *, Martinez-Gil A., Fischer A., Forget S., Chénais S., Castex M.-C., *Shifting the position of an ultrathin yellow emitting layer in a blue emitting matrix to control the color of a white OLED*,

14^{ème} Journée de l'Ecole Doctorale Galilée, Université Paris 13, Villetaneuse, (Mai 2007). **Remise d'un Accessit.**

Année 2006 :

Choukri H. *, Fischer A., Forget S., Chenais S., Castex M.-C., Adès D., Siove A., Geffroy B., *Contrôle de la couleur d'émission d'OLEDs blanches par puits*, **Journée Nanophotonique et Information Quantique**, C'nano Ile de France, (Mai 2006).

Geffroy B., Lemaître N., Lavigne J., Denis C., Maisse P., Raimond P., **Choukri H.**, Fischer A., Forget S., Chénais S., Castex M.-C., Adès D., Siove A., *White organic light-emitting diode: towards lighting applications*, IEMN, **Colloque Franco-Indien**, Lille, France, (2006).

APPLIED PHYSICS LETTERS 89, 183513 (2006)

White organic light-emitting diodes with fine chromaticity tuning via ultrathin layer position shifting

Hakim Choukri, Alexis Fischer, Sébastien Forget,^{a)}

Sébastien Chénais, and Marie-Claude Castex

Laboratoire de Physique des Lasers, Université Paris 13/CNRS, 93430 Villetaneuse, France

Dominique Adès and Alain Siove

Laboratoire de Biomatériaux et Polymères de Spécialité, Université Paris 13/CNRS, 93430 Villetaneuse, France

Bernard Geffroy

Laboratoire Composants Hybrides, LITEN/DTNM/CEA-Saclay, 91191 Gif/Yvette, France

(Received 27 July 2006; accepted 27 September 2006; published online 1 November 2006)

Nondoped white organic light-emitting diodes using an ultrathin yellow-emitting layer of rubrene (5,6,11,12-tetraphenyl-naphthalene) inserted on either side of the interface between a hole-transporting 4,4'-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]biphenyl (α -NPB) layer and a blue-emitting 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi) layer are described. Both the thickness and the position of the rubrene layer allow fine chromaticity tuning from deep blue to pure yellow via bright white with CIE coordinates ($x=0.33$, $y=0.32$), an η_{ext} of 1.9%, and a color rendering index of 70. Such a structure also provides an accurate sensing tool to measure the exciton diffusion length in both DPVBi and NPB (8.7 and 4.9 nm, respectively). © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2382730]

Organic light-emitting devices (OLEDs) are a promising technology for the fabrication of full-color flat-panel displays. The development of OLEDs relies on the capability to obtain the emission spanning the full visible spectrum. In particular, white OLEDs (WOLEDs) are of foremost interest for lighting and display applications.¹ To achieve white emission, various methods have been used, such as excimer/exciplex emission,² mixing of three (red, blue, and green), or two (complementary) colors in a single host matrix or in physically separate layers.³ Among these various devices, numerous doped-type WOLEDs using two mixed complementary colors to produce white have been fabricated.^{4,5} Although the coevaporation process allows to a certain extent a control of the emitted radiation color via the different evaporation rates, it remains technologically difficult to accurately control the concentration. Hence, fine tuning of the color and achievement of bright white emission remain problematic. We report in this letter a way to finely tune the color, including balanced white emission, in a multilayer nondoped OLED (Refs. 6 and 7) based on blue matrices in which an ultrathin yellow emitting layer was inserted. We show that by adjusting both the thickness and position of this layer, a very accurate control of the emitted color can be obtained, from deep blue with CIE coordinates (0.17, 0.15) to pure yellow (0.51, 0.48), via a bright white (0.32, 0.31) close to the equienergy white point (0.33, 0.33), and a quite good color rendering index (CRI) of 70. The external quantum efficiencies, the chromaticity coordinates, and the luminance values are investigated for various thicknesses and positions of the yellow-emitting layer. Finally, the device structure, sometimes referred to as "delta doping,"⁸ allows a better understanding of the emission process through an experimental determination of the exciton lengths.

The 0.3 cm² active-surface OLED structure consists of the different layers described in Fig. 1. The indium tin oxide (ITO)-covered glass substrate was cleaned by sonication in a detergent solution then in de-ionized water, and prepared by a UV-ozone treatment. Organic compounds were deposited onto the ITO anode by sublimation under high vacuum (10^{-7} Torr) at a rate of 0.1–0.2 nm/s. An *in situ* quartz crystal was used to monitor the thickness of the vacuum depositions. We sequentially deposited onto the ITO anode a thin (10 nm) layer of copper phthalocyanine (CuPc) as a hole-injecting layer, then a 50 nm thick 4,4'-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]biphenyl (α -NPB) layer as a hole transporting layer (HTL). A 60 nm thick 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi) layer is then deposited and acts as a blue emitter matrix and electron transporting layer (ETL). Finally, a thin (10 nm) aluminium tris(8-hydroxyquinolate) [Al(Q)₃] layer was used as an electron-injecting layer onto the LiF/Al top cathode. An ultrathin layer of rubrene (5, 6, 11, 12 tetraphenyl-naphthalene) was inserted within the structure at a distance d from the NPB/DPVBi interface. The position d of this layer was varied between -10 and $+20$ nm, i.e., either within the NPB layer ($d < 0$) or the DPVBi layer ($d > 0$). The choice of rubrene is the consequence of its high photoluminescence

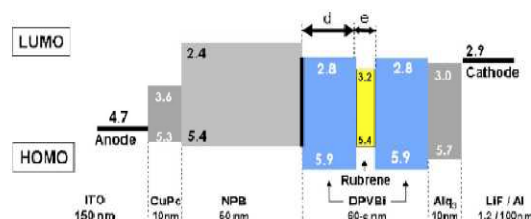


FIG. 1. (Color online) Structure of the OLEDs. Energy levels are taken from the literature. d can be either positive or negative.

^{a)}Electronic mail: forget@galilee.univ-paris13.fr

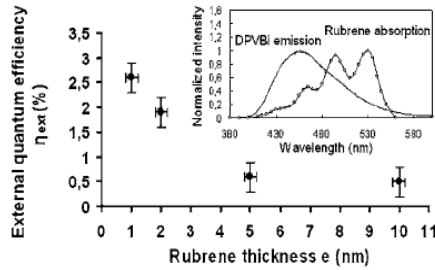


FIG. 2. External quantum efficiency η_{ext} (%) vs rubrene thickness in DPVBi ($d=5$ nm) at a current density of 30 mA/cm². Inset: rubrene absorption and DPVBi emission spectra.

quantum yield (near 100%),⁹ as well as the very efficient Förster energy transfer from DPVBi due to the good overlap between the rubrene absorption and the DPVBi emission spectra (inset in Fig. 2). Electroluminescence spectra and chromaticity coordinates were recorded with a PR 650 SpectraScan spectrophotometer at a constant current density of 30 mA/cm². All the measurements were performed at room temperature and under ambient atmosphere, without any encapsulation.

Assuming a vacuum-level alignment across the heterojunction, the NPB/DPVBi interface appears as a barrier for holes coming from the anode [$\Delta E \sim 0.5$ eV between highest occupied molecular orbital (HOMO) levels] as well as for electrons coming from the cathode [$\Delta E \sim 0.4$ eV between the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels]. Excitons are then expected to recombine mostly around this interface: similar structures have proved to be efficient for blue light emission.^{6,10}

The DPVBi thickness has to be relatively thin, as the electron mobility in DPVBi (Ref. 11) is several orders of magnitude lower than the hole mobility in NPB: the electrical performances consequently depend on the DPVBi thickness.^{12,13} From the optical point of view, we also have to take into account the microcavity effects (between the glass/ITO interface and the top Al layer). Consequently, the DPVBi total thickness was optimized to 60 nm so that the recombination zone (i.e., the NPB/DPVBi interface) was located at the first antinode of the standing wave in the microcavity (for the peak wavelength of DPVBi $\lambda_{\text{max}}=456$ nm). Since the ultrathin layer of rubrene is never more than 20 nm away from the interface, cavity effects play a negligible role on the color balance here.

In order to investigate the color-control potential and the performance of our structure, we first varied the rubrene layer thickness (e) on either side of the NPB/DPVBi interface (while keeping the total OLED thickness constant). The external quantum efficiency η_{ext} (%) with increasing rubrene thickness is given in Fig. 2 (on the DPVBi side only for clarity). We observe a decrease of η_{ext} when the rubrene thickness varies from 1 to 10 nm: these results have already been observed with other fluorescent dyes and could be attributed to fluorescence quenching.¹⁴

Moreover, the electrons coming from the cathode could be trapped in the rubrene layer due to the high difference of LUMO between DPVBi and rubrene (0.4 eV), and the turn-on voltage V_{th} is consequently increased from 5.5 to 7 V when (e) is increased from 0 (no rubrene) to 10 nm. We also observe the same decrease on the NPB side,

TABLE I. Effect of position of the 1-nm-wide rubrene layer: external quantum efficiency η_{ext} (%), power efficiency (lm/W), current efficiency (cd/A), luminance (cd/m²), and CIE coordinates (x,y) of the devices at 30 mA/cm².

d (nm)		Performances				
NPB	DPVBi	η_{ext} (%)	(lm/W)	(cd/A)	(cd/m ²)	CIE (x,y)
-1	...	1.2	1.1	4.4	1584	(0.51, 0.48)
-3	...	1.4	0.9	4.1	1689	(0.39, 0.38)
-3.5	...	1.7	1.1	4.1	1795	(0.32, 0.31)
-5	...	1.7	0.9	3.5	1700	(0.24, 0.27)
-10	...	3.4	1.2	4.4	2275	(0.17, 0.15)
...	0	1.2	1.2	4.6	1600	(0.51, 0.48)
...	+5	2.6	2.5	8.2	4067	(0.41, 0.43)
...	+10	2.0	1.0	3.7	1700	(0.25, 0.23)
...	+20	2.8	1.1	3.6	1900	(0.17, 0.15)

although it is less abrupt, as the trapping effect is much less sensitive in this case owing to the quasialignment of HOMO levels (the change in V_{th} is less than 0.5 V). The optimum thickness is 1 nm, which has to be related to the size of a rubrene molecule ($\sim 1.7 \times 1.4 \times 0.7$ nm³), so that the ultra-thin layer may be thought of as an intermediate case between the monolayer and a “localized doping” situation. The carrier transport is not affected by such a thin layer, as confirmed by the constant value of V_{th} with or without it. Indeed, the carriers are expected to tunnel easily over this quasimonolayer of rubrene without being trapped. Moreover, the much localized yellow emitter offers an efficient probe for measuring the exciton diffusion length (see later in the text). In the following the rubrene thickness is kept equal to 1 nm.

The influence of the position d of the rubrene layer is summarized in Table I. Typical emission spectra for different values of d are plotted in Fig. 3. In these configurations, the emission spectrum consists of a blue and a yellow peak. The relative intensity of these peaks is well controlled by the position of the rubrene layer with respect to the interface, on both sides: when the rubrene layer is far away from the NPB/DPVBi interface (on either side), the emitted spectrum is dominated by the DPVBi emission, leading to a deep blue OLED with CIE coordinates (0.17, 0.15) corresponding to the DPVBi photoluminescence spectrum and a good quan-

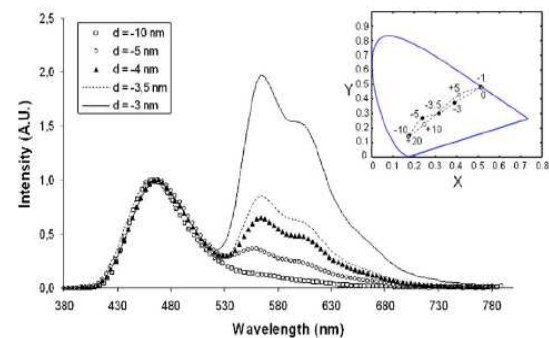


FIG. 3. (Color online) Electroluminescence spectra for different positions of rubrene in the NPB (the DPVBi side is similar but was not plotted for clarity). Inset: corresponding CIE diagram; filled circles stand for DPVBi side (the values of d (in nm) are written near each circle) and open circles stand for NPB side. The dotted line is a guide to the eye.

tum efficiency of 3.4%. Pure yellow emission with CIE coordinates (0.51, 0.48) corresponding to the emission light of rubrene molecules is achieved when the rubrene lies exactly at the interface ($d=0$). Here, both the Förster energy transfer as well as the direct exciton trapping in the rubrene layer are very efficient, and they explain the observed spectrum. Finally, white emission with CIE coordinates (0.32, 0.31), very close to the equi energy white point (0.33, 0.33), was obtained for a position $d=-3.5$ nm inside NPB. It is noteworthy that a similar white light (0.33, 0.32) was obtained with a slightly thicker layer (2 nm) located inside DPVBi at $d=+5$ nm (with a luminance of 2234 cd/m²). The quantum efficiencies are respectively 1.7% and 1.9% for the two white devices ($e=1$ or 2 nm); those values are lower than the blue OLED, showing that some quenching still limits the efficiency. The CRI of the white devices have been calculated to be around 70. The CIE coordinates for different positions of the 1 nm rubrene ultrathin layer are plotted in the inset of Fig. 3. The emitted color of the device can be continuously adjusted from deep blue to pure yellow, along the line joining the CIE coordinates of DPVBi and of rubrene emission, with a simple shift of the rubrene layer position. This level of control cannot be easily achieved with the classical coevaporation process where the yellow emitter is included, more or less homogeneously, in the whole blue layer. We also avoid the spectral shift often observed when the fluorescent molecule concentration increases, a phenomenon mainly attributed to polarization effects.¹⁵

Another interesting observation in our devices is the symmetry of the system: color mixing leads to white-emitting devices whether the rubrene layer is inside NPB or DPVBi. This is very different from what is observed in the classical NPB/Al(Q)₃ diodes, where the excitons only lie on the ETL side [Al(Q)₃].^{16,17} It has been demonstrated that in a rubrene-doped HTL/Al(Q)₃ device, the main emission mechanism is a direct carrier recombination in rubrene.¹⁶ In our nondoped devices, assuming vacuum-level alignment at the interface¹⁸ (that is, neglecting charge-transfer induced dipoles), the electrons can hardly pass the NPB/DPVBi barrier, so that direct charge carrier trapping in the HTL is likely to be negligible. It appears that after the occurrence of the recombination process within a narrow zone around the NPB/DPVBi interface, excitons diffuse in both directions towards the anode and the cathode, eventually attaining rubrene either by direct capture or by Förster energy transfer, provided that the rubrene layer is not too far away. Our experiment offers a simple way to investigate exciton diffusion by considering the rubrene layer as a small scale probe (sensing layer), as already demonstrated in so-called delta-doping experiments.^{6,8} In Fig. 4 we plotted the ratio of the rubrene emission peak intensity over the blue intensity as a function of d , which is well fitted by an exponential decay on both sides, as would be expected from a pure exciton diffusion mechanism.^{19,20} The characteristic length of the decay L_D (4.9 ± 1 nm in NPB and 8.7 ± 0.6 nm in the DPVBi matrix) is not strictly speaking the pure exciton diffusion length, but also contains the hole and electron (if any) penetration depths as well as the Förster radius (typically around 3 nm). This supports the fact that the emission is controlled by the diffusion of excitons and their lifetime within the crossed layer, i.e., NPB or DPVBi. This makes sense with the NPB and DPVBi having very similar energy gaps so there is no

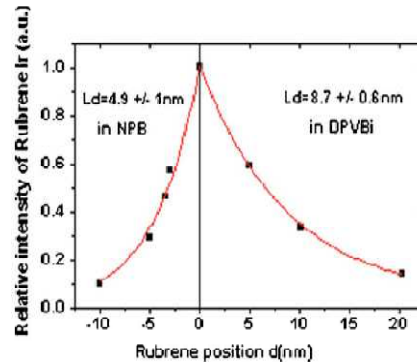


FIG. 4. (Color online) Relative rubrene intensity for different positions in NPB and DPVBi. The dots show the experimental data, and the line fits the exponential decay.

preferential diffusion direction for the excitons, contrary to the HTL/Al(Q)₃ case.

In summary, we showed that by adjusting both the thickness and position of an ultrathin layer of rubrene on either side of the NPB/DPVBi interface, a very accurate control of the emitted color can be obtained. Starting from deep blue with CIE coordinates ($x=0.17$, $y=0.15$) to pure yellow with CIE (0.51, 0.48) via a bright white with excellent CIE coordinates ($x=0.33$, $y=0.32$), $\eta_{\text{ext}}=1.9\%$, a quite good CRI of 70 and a good luminance of 2234 cd/m² at 60 mA/cm² were demonstrated. The opportunity of inserting a thin layer on both sides of the recombination zone opens the door towards more complex structures using three or more different emitters at various wavelengths, with adjustable positions and thicknesses. Such a configuration may improve OLED color control and particularly the CRI value.

¹B. W. D'Andrade and S. R. Forrest, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 16, 1585 (2004).

²J. Thompson, R. I. R. Blyth, M. Anni, G. Gigli, and R. Cingolani, Appl. Phys. Lett. 79, 560 (2001).

³Y. Sun, N. Giebink, H. Kanno, B. Wa, M. Thompson, and S. Forrest, Nature (London) 440, 908 (2006).

⁴G. Li and J. Shinar, Appl. Phys. Lett. 83, 5359 (2003).

⁵K. O. Cheon and J. Shinar, Appl. Phys. Lett. 81, 1738 (2002).

⁶T. Tsuji, S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa, Appl. Phys. Lett. 81, 3329 (2002).

⁷W. Xie, Z. Wu, S. Liu, and S. T. Lee, J. Phys. D 36, 2331 (2002).

⁸C. W. Tang, S. VanSlyke, and C. H. Chen, J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989).

⁹A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, M.-C. Castex, B. Geffroy, D. Adès, and A. Siove, J. Phys. D 39, 917 (2006).

¹⁰H. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merrit, Y. Iizumi, J. Kido, and Z. H. Kafafi, J. Appl. Phys. 86, 2642 (1998).

¹¹E. Haskal, Synth. Met. 91, 187 (1997).

¹²H. Liao, M. T. Lee, C. H. Tsai, and C. H. Chen, Appl. Phys. Lett. 86, 203507 (2005).

¹³V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, Science 303, 1644 (2004).

¹⁴R. H. Young, C. W. Tang, and A. P. Marchetti, Appl. Phys. Lett. 80, 874 (2002).

¹⁵V. Bulovic, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Chem. Phys. Lett. 287, 455 (1998).

¹⁶H. Murata, C. D. Merrit, and Z. H. Kafafi, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 4, 119 (1998).

¹⁷J. Kido, K. Kimura, and K. Nagai, Science 267, 1332 (1995).

¹⁸I. Hill and A. Kahn, J. Appl. Phys. 84, 5583 (1998).

¹⁹M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Phys. Rev. B 60, 14422 (1999).

²⁰B. Ruhstaller, T. Beierlein, H. Riel, S. Karg, J. C. Scott, and W. Riess, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 9, 723 (2003).



Doped and non-doped organic light-emitting diodes based on a yellow carbazole emitter into a blue-emitting matrix

H. Choukri^a, A. Fischer^a, S. Forget^{a,*}, S. Chenais^a, M.-C. Castex^a,
B. Geffroy^b, D. Adès^c, A. Siove^c

^a Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS/Université Paris 13, 93430 Villetaneuse, France

^b Laboratoire des Composants Hybrides, DTNM/LITEN/CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

^c Laboratoire des Polymères de Spécialité, CNRS/Université Paris 13, 93430 Villetaneuse, France

Received 20 October 2006; received in revised form 5 January 2007; accepted 19 January 2007

Available online 23 March 2007

Abstract

A new carbazole derivative with a 3,3'-bicarbazyl core 6,6'-substituted by dicyanovinylene groups (6,6'-bis(1-(2,2'-dicyanovinyl)-N,N'-diocetyl-3,3'-bicarbazyl); named (OeCz2CN)₂, was synthesized by carbonyl-methylene Knoevenagel condensation, characterized and used as a component of multilayer organic light-emitting diodes (OLEDs). Due to its π -donor-acceptor type structure, (OeCz2CN)₂ was found to emit a yellow light at $\lambda_{\text{max}} = 590$ nm (with the CIE coordinates $x = 0.51$; $y = 0.47$) and was used either as a dopant or as an ultrathin layer in a blue-emitting matrix of 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi). DPVBi (OeCz2CN)₂-doped structure exhibited, at doping ratio of 1.4 weight %, a yellowish-green light with the CIE coordinates ($x = 0.31$; $y = 0.51$), an electroluminescence efficiency $\eta_{\text{EL}} = 1.3$ cd/A, an external quantum efficiency $\eta_{\text{ext}} = 0.4$ % and a luminance $L = 127$ cd/m² (at 10 mA/cm²) whereas for non-doped devices utilizing the carbazolic fluorophore as a thin neat layer, a warm white with CIE coordinates ($x = 0.40$; $y = 0.43$), $\eta_{\text{EL}} = 2.0$ cd/A, $\eta_{\text{ext}} = 0.7$ %, $L = 197$ cd/m² (at 10 mA/cm²) and a color rendering index (CRI) of 74, were obtained. Electroluminescence performances of both the doped and non-doped devices were compared with those obtained with 5,6,11,12-tetraphenylnaphthalene (rubrene) taken as a reference of highly efficient yellow emitter.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Carbazole; OLED; Doped and non-doped devices; White emission

1. Introduction

Organic light emitting diodes (OLEDs) have attracted great attention for full-color flat-panel displays since the demonstration of efficient electroluminescent devices [1]. Moreover, the tremendous progress in device luminous efficiency [2] and the emerging viability as a commercial display open new markets for white OLEDs (WOLEDs), like backlight for liquid crystal displays or lighting sources. WOLEDs can be considered as potential large area next generation of solid state lighting sources to replace traditional incandescent white light sources, thanks to their potential of energy saving, their high efficiencies and their possibility to fabricate thin and flexible devices [3]. To achieve white emission, various methods have been used

such as e.g. multilayer diodes using the combination of the three primary colors red, green and blue (RGB), multiple-quantum-well architecture [4], or exciplex formation [5]. Among these various devices, numerous doped-type WOLEDs using two emission colors to produce white have been fabricated [6,7] but it remains technologically difficult to attain an accurate control of the dopant concentration at low doping ratio through the co-evaporation process. We recently utilized the delta-doping technique [8], a way to color-control, including balanced white emission, in a multilayer non-doped OLED [9–11] based on blue matrices, in which we inserted an ultrathin layer of rubrene as a yellow emitter [12]. Hence, we intended to test another yellow material with a different structure and coming from the carbazolic molecular derivatives.

Indeed, these materials have been widely used in optoelectronics [13] and particularly as emitters in OLEDs by several of us [14–17]. The main goal of our work is turned towards synthetic chemistry of luminescent organic materials belonging

* Corresponding author. Tel.: +33 1 4940 2804; fax: +33 1 4940 3200.
E-mail address: forget@galilee.univ-paris13.fr (S. Forget).

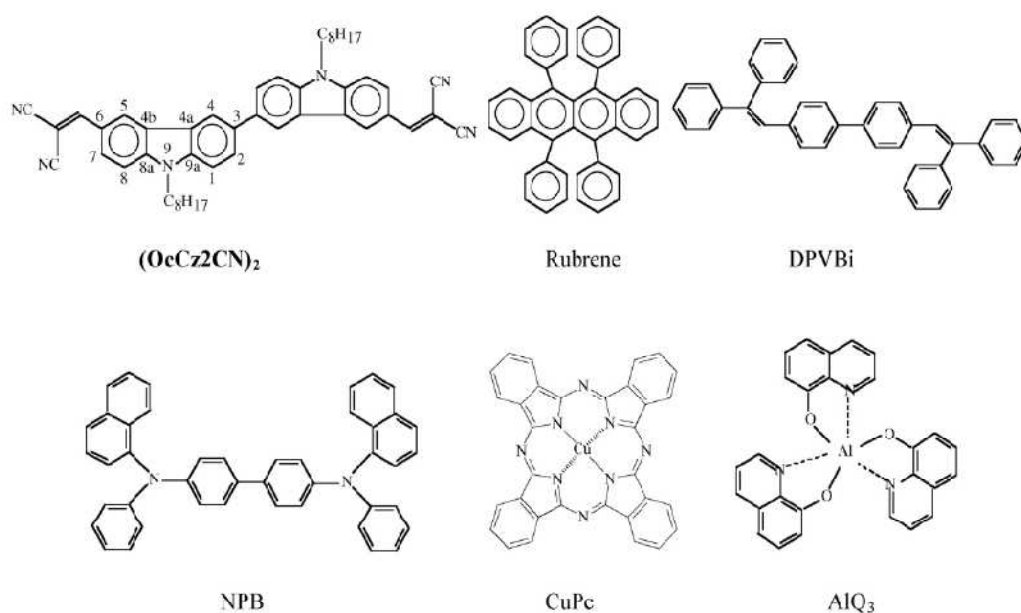


Fig. 1. Molecular structures of the organics used for doped and non-doped OLEDs with (OeCz2CN)₂ as a yellow fluorophore in blue-emitting DPVBi layer.

to the carbazole family. Unsubstituted carbazolic members are well-known for their good hole transporting properties and for their blue-light emitting capabilities (see [14]).

With such a goal, we report, herein, on the synthesis of a novel carbazole derivative with an electron-donating 3,3'-bicarbazyl core linked, at the 6,6'-positions, to electron-accepting dicyanovinylene groups i.e. 6,6'-bis(1-(2,2'-dicyanovinyl)-N,N'-dioctyl-3,3'-bicarbazyl (named (OeCz2CN)₂). This compound, was synthesized by carbonyl-methylene Knoevenagel condensation between bicarbazyl dialdehyde and dicyanomethane and was characterized by ¹H and ¹³C NMR, electronic absorption and emission spectroscopies and cyclic voltammetry. Molecular structure of (OeCz2CN)₂, is shown in Fig. 1. Due to its π -donor-acceptor type structure, (OeCz2CN)₂ exhibits an energy band-gap of $E_g = 2.4$ eV and was found to emit a yellow light with Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) coordinates of ($x=0.51$; $y=0.47$). To the best of our knowledge, it is the first carbazolic derivative exhibiting such properties.

It was used in multilayer OLEDs either, as a dopant of a blue-emitting matrix of 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi) or as an ultrathin layer inserted in the latter. For a doping ratio of 1.4 weight %, devices exhibited modest electroluminescence (EL) performances e.g. an electroluminescence efficiency $\eta_{EL} = 1.3$ cd/A, an external quantum efficiency $\eta_{ext} = 0.4\%$ and a luminance $L = 127$ cd/m² (at 10 mA/cm²), a yellowish-green light being emitted. For the non-doped diodes utilizing a thin layer of (OeCz2CN)₂ within the exciton diffusion zone in DPVBi, diodes exhibited better EL performances and an emission color varying from yellow to white depending on the position of the carbazole film within the DPVBi layer.

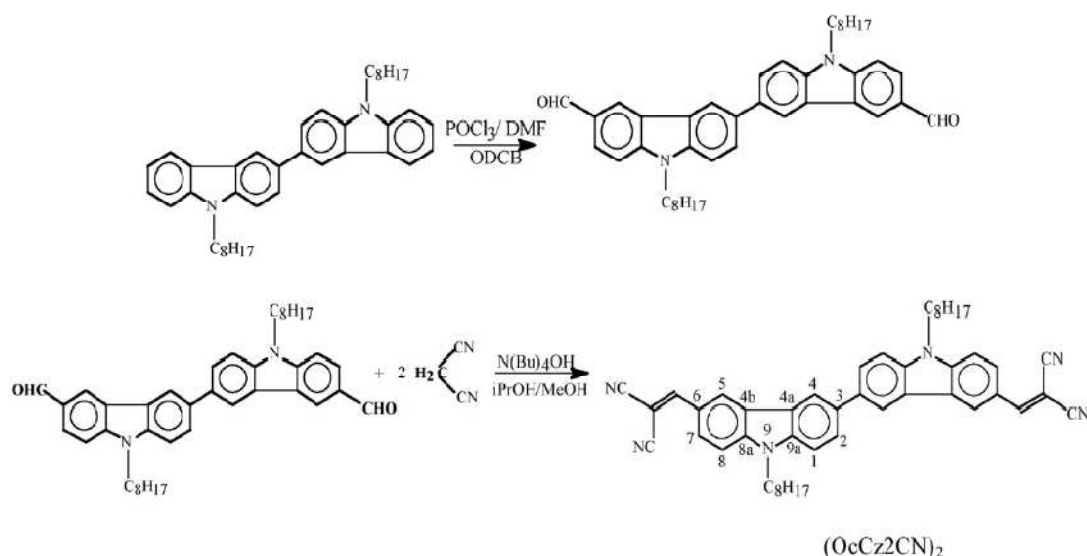
For such delta-doped devices utilizing a carbazolic thin neat layer, white emission with CIE coordinates ($x=0.40$; $y=0.43$), $\eta_{EL} = 2.0$ cd/A, $\eta_{ext} = 0.7\%$, $L = 197$ cd/m², were obtained. To the best of our knowledge, it is the first report of a white OLED using a carbazolic material as a thin emitting layer. EL performances of both devices were compared with those obtained with rubrene which is by far the best organic yellow fluorophore and thereby, which is taken as a yellow quantum efficiency reference in the literature and is known to enhance multilayer device efficiency and stability [18,19].

2. Experimental

2.1. Materials

Aluminium tris(8-hydroxyquinolate) (AlQ₃), copper phthalocyanine (CuPc), 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl, (NPB), 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi), 5,6,11,12-tetraphenylnaphthalene (rubrene) were purchased from H.W. Sands Company. Molecular structures are shown in Fig. 1.

The synthetic route of (OeCz2CN)₂ is shown in Fig. 2. All the solvents were purified by the usual methods prior to utilization. (OeCz2CN)₂ was synthesized by carbonyl-methylene Knoevenagel condensation between N,N'-dioctyl-3,3'-bicarbazyl-6,6'-dicarbaldehyde and dicyanomethane as the active methylene compound. N,N'-dioctyl-3,3'-bicarbazyl-6,6'-dicarbaldehyde was prepared according to the method we previously described [26]. We briefly recall, that the dialdehyde was obtained by diformylation of N,N'-dioctyl-3,3'-bicarbazyl (itself prepared by oxidative dimerization of N-octyl-carbazole by iron

Fig. 2. Synthetic route of bicarbazylidialdehyde and (OeCz2CN)₂.

trichloride in chloroform) by *N,N*-dimethylformamide (DMF) in *o*-dichlorobenzene (ODCB) (first reaction step of Fig. 2). After column chromatography with chloroform/hexane (3:1) and recrystallization from diethylether, yellow crystals of the dialdehyde were obtained in 55% yield.

Knovenagel condensation is carried out as follows. Equimolar quantities of the dialdehyde and dicyanomethane (2 mmol) were dissolved in 20 ml of dry tetrahydrofuran (THF) and introduced into a three-necked flask fitted with a condenser and a nitrogen inlet. A 2 mmol solution of tetrabutylammonium hydroxide (Fluka) in an isopropanol–methanol mixture (10:1), was then added to the reaction medium under nitrogen. After refluxing for 1 h, reaction was stopped by cooling the reaction mixture at 0 °C, and poured into ice-water (150 ml). The resulting brownish solid obtained was filtered off and purified by column chromatography with chloroform/hexane (3:1). Orange powder was obtained in 72 % yield. Anal. Calc. for C₄₈H₄₈N₆: C 81.31, H 6.82, N 11.87; found: C 81.79, H 6.65, N 11.53. ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 8.4 (H_{5,5'}), 8.1 (H_{4,4'}), 7.8 (H_{2,2'}), 7.6 (H_{7,7'}), 7.5 (2 H vinyline), 7.3 (H_{1,1'}), 7.2 (H_{8,8'}), 4.1–1.1 (28H CH₂), 0.7 (6H CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃, 50MHz, δ ppm): 159.2 (CH–CN vinyline), 143.8 (C_{8a,8'a}), 140.1 (C_{9a,9'a}), 134.3 (C_{3,3'}), 128.3 (C_{5,5'}), 126.6 (C_{7,7'}), 124.4 (C_{2,2'}), 123.4 (C_{6,6'}), 122.9 (C_{4b,4b'}), 122.1 (C_{4a,4a'}), 118.9 (C_{4,4'}), 114.5 and 113.6 (CN(s) *cis, trans*), 109.6 (C_{8,8'}), 109.3 (C_{1,1'}), 76.3 (C–CN vinyline), 43.5–22.2 (CH₂ (s) octyl), 13.8 (CH₃).

2.2. Physico-chemical characterization

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded in solution in CDCl₃ with a Bruker AC200 spectrometer at 200 and 50 MHz, respectively; all chemical shifts (δ in ppm) were referenced to tetramethylsilane (TMS). UV-visible spectroscopy was carried

out using a Perkin-Elmer spectrometer (model Lambda 12) with 0.5 cm path quartz cells. For solid-state measurements, (OeCz2CN)₂ chloroform solutions were cast onto quartz plates. Optical band gap *E_g* was estimated from the absorption threshold of the spectra. Photoluminescence spectra were obtained with a Safas model flx-Xenius spectrofluorometer with a Xenon 150 W lamp. Cyclic voltammetry (cv) experiments of solution-cast films of (OeCz2CN)₂ onto conducting support were carried out in acetonitrile (HPLC grade, Fisher Scientific) containing 0.3 M of LiClO₄ (Aldrich) as a supporting electrolyte in a one-compartment cell equipped with three electrodes. The working anode was glassy carbon, the counter-electrode a platinum wire, the reference electrode being a saturated calomel electrode (SCE) at 4.75 eV.

2.3. OLEDs fabrication and characterization

Fig. 3 details the layer structures of the two types of devices with the detail of the organic compounds and the thickness of each layer of the two types of devices a)-type (DPVBi layer doped with yellow emitter) and b)-type (non-doped type, with a thin layer of yellow emitter in DPVBi). Indium tin oxide (ITO)-coated glass with sheet resistance of about 15 Ω/□ was obtained from Asahi. Prior using, the glass was cleaned by sonication in a detergent solution and then rinsed in de-ionized water. The organic compounds are deposited onto the ITO anode by sublimation under high vacuum (10^{−7} Torr) with a rate of 0.2–0.3 nm/s. An in situ quartz crystal was used to monitor the thickness of the vacuum depositions. The active area of each OLED was 0.3 cm². In the doped configuration, we sequentially deposited onto the ITO anode: a thin (10 nm) layer of copper phthalocyanine (CuPc) as a hole-injecting layer, then a 50 nm thick NPB layer as a hole-transporting layer (HTL). A 60 nm

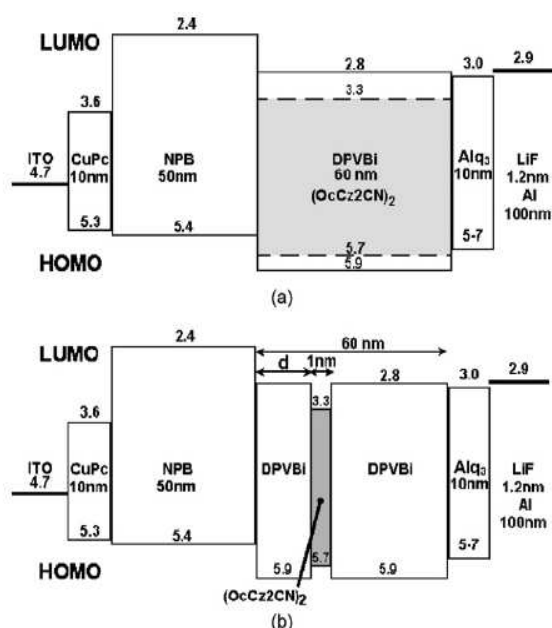


Fig. 3. Configuration of the multilayer OLEDs; (a): (OcCz2CN)₂-doped DPVBi, (b): non-doped, with a 1 nm thick (OcCz2CN)₂ film inserted in DPVBi layer. HOMO level of (OcCz2CN)₂ was obtained from cyclic voltammetry. LUMO level was deduced from the optical energy band-gap E_g and HOMO values.

thick DPVBi layer doped with the yellow emitter (OcCz2CN)₂ is then deposited and acts as a blue matrix and an electron-transporting layer (ETL). The doping ratio is controlled by co-evaporation of host and dopant and was optimized to be 1.4% (in weight percent) of (OcCz2CN)₂, the accuracy of the doping rate being around 10%. Finally, a thin (10 nm) Alq₃ layer was used as an electron-injecting layer onto the top cathode consisting in 1.2 nm of LiF capped with 100 nm of Al. In the non-doped configuration, the same sequential process was followed, keeping constant the thicknesses of the organic layers, the only difference from the doped configuration being that an ultrathin layer of (OcCz2CN)₂ was inserted within the DPVBi layer, at a position *d* from the NPB/DPVBi interface in the range $0 \leq d \leq 10$ nm. Such a range corresponds to the exciton diffusion domain within the DPVBi side [12].

Electroluminescence spectra and chromaticity coordinates were recorded with a PR 650 SpectraScan spectrophotometer at a constant current density of 10 mA/cm². The current–voltage and current–luminance (*I*–*V* and *I*–*L*) characteristics of the diodes were measured with a regulated power supply (ACT 10 Fontaine) combined with a multimeter and a 1 cm² area silicon calibrated photodiode (Hamamatsu). All the measurements were performed at room temperature and under ambient atmosphere, without any encapsulation. An important quality of white light emitters for illumination purpose is the color rendering index (CRI). The CRI defines how well colors are rendered under different illumination conditions in comparison to a standard (i.e. a thermal radiator or daylight). As defined by the Commission Internationale de l’Eclairage [21], a set of eight calibrated

samples with different absorption spectra and a reference illuminant are used to define the CRI. The reference source used for the CRI calculation is not given in the CIE definition. To choose the appropriate illuminant, we first calculate the correlated color temperature (CCT) (according to reference [22]) of our white OLED. The reference source used for the CRI calculation is then the black body at this temperature if the CCT is less than 5500 K, and the D65 daylight illuminant otherwise.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis, characterization and physico-chemical properties

As illustrated in Fig. 2 the synthesis of (OcCz2CN)₂ proceeds in two steps. At first, bicarbazylidialdehyde was prepared by formylation of bicarbazyl according to the method that we previously described [20]. In a second step, (OcCz2CN)₂ was obtained by Knoevenagel condensation of the bicarbazylidialdehyde as the carbonyl reactive compound, with dicyanomethane as the methylene active derivative. Both the ¹H and ¹³C NMR spectra and elemental analysis are in agreement with the chemical structure of (OcCz2CN)₂ shown in Fig. 1.

Absorption and photoluminescence spectra of 50 nm thin film of the tetracyanobicarbazyl derivative deposited onto a quartz plate are shown in Fig. 4. Absorption spectrum is obtained by exciting the thin film in the range of 300–700 nm wavelengths. The photoluminescence spectrum is so determined by exciting the film around the absorption maxima.

As already reported for several donor–acceptor carbazole-based molecules, substitution in three-position of the electron-donor heterocycle by cyanovinylene electron-withdrawing groups leads to an internal charge transfer which shows up in the visible domain of the optical spectrum [23]. In the case of (OcCz2CN)₂, i.e. 3,3′-dimer of OcCz2CN, the charge-transfer band is peaking at $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm. From the onset of the absorption threshold of the spectrum the energy gap value E_g was found to be close to 2.4 eV. Furthermore, it is noteworthy that π -conjugation within the bicarbazyl core provokes, as expected, a red-shift of the visible band, since the corresponding

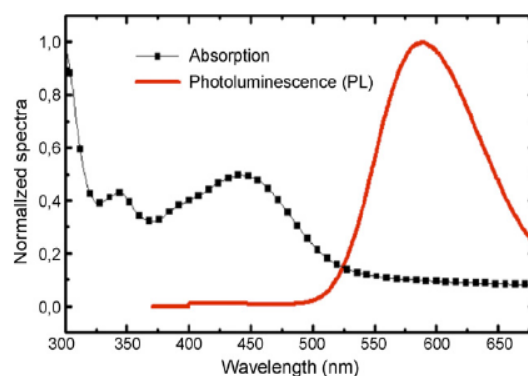


Fig. 4. Absorption (line + square) and photoluminescence (solid line) spectra of the 50 nm thick film of (OcCz2CN)₂.

signal appears at $\lambda_{\text{max}} = 428$ nm for films of OcCz2CN monomer ($E_g = 2.7$ eV) [23]. Hence, a yellow-light emission is observed for (OcCz2CN)₂ with a maximum at $\lambda_{\text{max}} = 590$ nm (Fig. 4) whereas a green one is observed for the monomer derivative ($\lambda_{\text{max}} = 528$ nm). Such an effect of the extension of π -conjugation on the shift of the emission color appeared in red-emitting *N*-arylcarbazoles substituted in 3,(6)-position(s) by three conjugated double bonds ended by a dicyano group, recently reported by Fu et al. [24].

Cyclic voltammetry of (OcCz2CN)₂ (at a scan rate of 10 mV/s), allowed an estimation of its ionization potential IP (HOMO level). An oxidation process at $E_{\text{ox}} = 0.95$ V/SCE (HOMO level at 5.7 eV) is observed corresponding to the formation of carbazolic radical-cations [25]. This value is 0.10 V higher than that observed for 3,3' unsubstituted bicarbazyl, as expected from the effect of the electron-acceptor groups. Indeed, it has been shown that such substituents make the carbazole core less oxidizable and lead to an anodic shift of the oxidation potential. On the opposite, introduction of acceptor groups is expected to increase the electronic affinity EA. Nevertheless, no clear reduction signal was observed in the electrochemical reduction domain of cv and LUMO level value was deduced from the optical energy band-gap E_g and HOMO values according to the expression $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = E_g$. Such estimation leads to a value of 3.3 eV for the LUMO.

3.2. Electroluminescence

Doped and non-doped OLED structures are depicted Fig. 3.

3.2.1. Doped-OLEDs

EL spectrum of doped devices in configuration (a) i.e. with the following structure: ITO/CuPc/NPB/DPVBi:(OcCz2CN)₂/AlQ₃/LiF/Al (DPVBi doped with 1.4% and 3.3%) of the yellow emitter is shown on Fig. 5.

Although NPB is also a blue fluorescent emitter, the position of the EL blue luminescence peak in our devices match perfectly (after small correction due to calculated microcavity effects) the DPVBi PL peak, which was measured on a separate substrate and

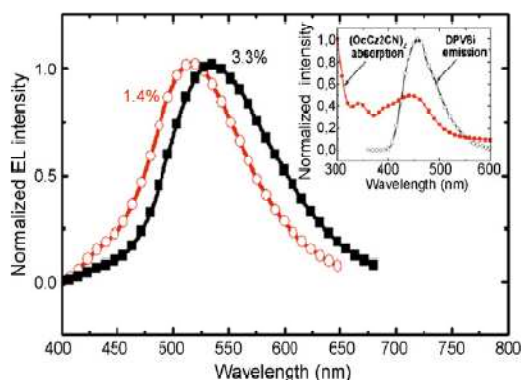


Fig. 5. Electroluminescence spectra at a current density of 10 mA/cm² of doped OLEDs with 1.4% and 3.3% wt of (OcCz2CN)₂ in DPVBi. Inset: proposed (OcCz2CN)₂ absorption and DPVBi emission spectra.

Table 1

EL performances of the (OcCz2CN)₂-doped and rubrene-doped multilayer OLEDs with (a)-type configuration (at a current density of 10 mA/cm²)

	DPVBi:(OcCz2CN) ₂ -doped		DPVBi:rubrene-doped (1.4 %)	Undoped DPVBi
	1.4%	3.3%		
η_{ext} (%)	0.4	0.3	2.5	2.8
η_{EL} (cd/A)	1.3	1.1	8.2	4.5
η_{power} (lm/W)	0.3	0.3	2.5	1.3
L (cd/m ²)	127	113	780	500
CIE <i>x</i>	0.31	0.37	0.46	0.17
CIE <i>y</i>	0.51	0.54	0.50	0.15

differs from about 20 nm from the NPB one. We consequently consider that the blue emission is mainly due to DPVBi in our devices.

A good overlapping between (OcCz2CN)₂ absorption and DPVBi emission (inset Fig. 5) leads to an efficient Förster transfer process. With increased (OcCz2CN)₂ concentration from 1.4 to 3.3 wt%, the wavelength of the peak red shifts from 520 to 540 nm. This red-shift of the EL peak could be attributed to polarization phenomena [26]. Meanwhile, external quantum efficiency η_{ext} decreases from 0.4 to 0.3%. Such an effect of the dopant concentration on η_{ext} may arise from a quenching process. EL parameters of doped devices are presented in Table 1.

Doping DPVBi with 1.4% wt of rubrene, taken as a reference of highly efficient yellow emitter, led to an important improvement of all the EL parameters as e.g. a $\eta_{\text{ext}} = 2.5\%$ (Table 1), a greenish-yellow light being observed. These results show that rubrene is a much more efficient dopant than (OcCz2CN)₂ although having close LUMO and HOMO levels (3.2 eV against 3.3 eV and 5.4 eV against 5.7 eV, respectively). This is not surprising as it has been reported that rubrene dispersed in a host layer acts as a very efficient trap charge carrier and recombination center [27]. In order to attain a color-control we tested another type of OLED configuration i.e. a non-doped device with a thin film of (OcCz2CN)₂ inserted in the DPVBi layer (Fig. 3b).

3.2.2. Non-doped-OLEDs

A 1 nm thick layer of the carbazolic dimer was inserted within the DPVBi blue-emitting matrix at a position d from the NPB/DPVBi interface in the range $0 \leq d \leq 10$ nm. By using an ultrathin rubrene sensing layer we recently found for the same structure that such a d range corresponds to the exciton diffusion domain within the DPVBi layer (diffusion length around 9 nm) [12].

Typical emission spectra for different values of d (5, 7 and 10 nm) are shown on Fig. 6 with corresponding CIE coordinates in Inset. In these configurations, the emission spectrum consists in two blue and yellow peaks. The relative intensity of these peaks is sensitive to the position of the carbazolic layer from the interface. With increased d from 5 to 10 nm, the amount of blue is increased by the exciton diffusion in the DPVBi matrix.

Influence of the position d of the (OcCz2CN)₂ layer on performances and CIE coordinates for several devices are shown on Table 2. In absence of yellow emitter, a deep blue luminescence

Table 2

Effect of position d of the 1 nm thick (OuCz2CN)₂ layer within the DPVBi blue-emitting matrix on EL performances and CIE coordinates of the emitted color (at a current density of 60 mA/cm²)

d (nm)	η_{ext} (%)		η_{EL} (cd/A)		η_{power} (lm/W)		L (cd/m ²)		CIE (x, y)	
	(OuCz2CN) ₂	Rubrene	(OuCz2CN) ₂	Rubrene	(OuCz2CN) ₂	Rubrene	(OuCz2CN) ₂	Rubrene	(OuCz2CN) ₂	Rubrene
0 ^a	0.3	1.2	0.7	4.6	0.2	1.2	366	1600	(0.51, 0.47)	(0.51, 0.48)
5	1.0	2.6	2.7	8.2	0.9	2.5	1347	4067	(0.47, 0.48)	(0.41, 0.43)
7	0.7	n.d.	1.7	n.d.	0.5	n.d.	980	n.d.	(0.43, 0.46)	n.d.
10	0.7	2.0	0.7	3.7	0.6	1.0	932	1700	(0.40, 0.43)	(0.25, 0.23)

Comparison with rubrene. n.d.: Non-determined.

^a (OuCz2CN)₂ at the NPB/DPVBi interface.

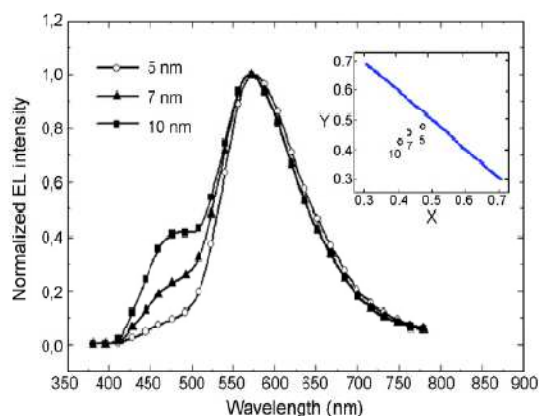


Fig. 6. EL spectra for different positions d of a 1 nm thick layer of (OuCz2CN)₂ from the NPB/DPVBi interface. The spectra are normalized to the yellow peak at 568 nm. Inset: corresponding CIE diagram (the solid line corresponds to the edge of the spectrum locus).

with CIE coordinates (0.17; 0.15), a quantum efficiency $\eta_{\text{ext}} = 2.8\%$ characteristic of DPVBi were observed (see EL performances of undoped DPVBi Table 1). Pure yellow emission with CIE coordinates (0.51; 0.47) corresponding to the emission light of (OuCz2CN)₂ molecules is achieved when the carbazolic compound lies exactly at the interface ($d = 0$). Here, the energy transfer between DPVBi excitons and (OuCz2CN)₂ is complete, as a consequence of the efficient Förster process. Nevertheless, the quantum efficiency is $\eta_{\text{ext}} = 0.3\%$ around one order of magnitude lower than that of the blue OLED, showing that important quenching limits the efficiency. A warm white standard emission closed to – illuminant A – with CIE coordinates (0.40; 0.43), a $\eta_{\text{ext}} = 0.7\%$, a $\eta_{\text{EL}} = 0.7$ cd/A, a luminance $L = 932$ cd/m² at 60 mA/cm² (197 cd/m² at 10 mA/cm²) and a quite good color rendering index of 74, were obtained for a position $d = 10$ nm. To the best of our knowledge, it is the first report of a white OLED using a carbazolic molecular compound as a thin emitting layer. Intermediary yellowish-green light (CIE: 0.47; 0.48) and yellow (CIE: 0.43; 0.46) lights were obtained for $d = 5$ nm and $d = 7$ nm respectively.

For comparison, devices utilizing 1 nm of rubrene instead of (OuCz2CN)₂ have found to produce white light with similar CIE coordinates [12] and a quantum efficiency $\eta_{\text{ext}} = 2.6\%$, at a closer d position from the emitting interface i.e. $d = 5$ nm from the emitting interface. We can also observe that when increasing

d from 0 to 10 nm, CIE coordinates of rubrene-doped DPVBi decrease from yellow (0.51; 0.48) to blue-white (0.25; 0.23). In the case of the (OuCz2CN)₂, the decrease is weaker, from (0.51; 0.47) to (0.40; 0.43). At $d = 10$ nm, blue emission is more important in the rubrene configuration.

4. Conclusion

A new carbazole derivative 6,6'-bis(1-(2,2'-dicyano)vinyl)-*N,N'*-dioctyl-3,3'-bicarbazyl ((OuCz2CN)₂), was synthesized by Knoevenagel condensation and used as an active molecule in multilayer organic light-emitting diodes (OLEDs). Due to the π -donor–acceptor conjugation developed between the electron-donor carbazolic moieties and the cyanovinylene electron-withdrawing groups, (OuCz2CN)₂ was found to emit a yellow light at $\lambda_{\text{max}} = 590$ nm with CIE coordinates ($x = 0.51$; $y = 0.47$) and was used either as a dopant or as an ultrathin layer in a blue-emitting matrix of 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi). DPVBi (OuCz2CN)₂-doped structure exhibited, at doping ratio of 1.4 weight %, a yellowish-green light with CIE coordinates ($x = 0.31$; $y = 0.51$), an electroluminescence efficiency $\eta_{\text{EL}} = 1.3$ cd/A, an external quantum efficiency $\eta_{\text{ext}} = 0.4\%$ and a luminance $L = 127$ cd/m² (at 10 mA/cm²) whereas for non-doped devices utilizing a thin carbazole yellow-emitting layer inserted in a blue-emitting DPVBi matrix, white OLEDs carbazole-based have been achieved for the first time. A warm white light with CIE coordinates ($x = 0.40$; $y = 0.43$), $\eta_{\text{EL}} = 2.0$ cd/A, $\eta_{\text{ext}} = 0.7\%$, $L = 197$ cd/m² (at 10 mA/cm²) and a quite good color rendering index (CRI) of 74, were obtained. Comparison between EL performances of devices utilizing our carbazole molecule with those based on the highly efficient rubrene reference shows that the former are only four times lower. Increasing the quantum efficiency of our yellow light-emitting carbazole would imply theoretical investigations coupled with subsequent experimental chemical engineering, which is beyond the scope of this paper.

References

- [1] C.W. Tang, S.A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913.
- [2] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sukamoto, T. Suzuki, Y. Taga, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 156.
- [3] B.W. D'Andrade, S.R. Forrest, Adv. Mater. 16 (2004) 1585.
- [4] S. Liu, J. Huang, Z. Xie, Y. Wang, B. Chen, Thin Solid Films 363 (2000) 294.

- [5] J. Thompson, R.I.R. Blyth, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 560.
- [6] G. Li, J. Shirar, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5359.
- [7] K.O. Cheon, J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1738.
- [8] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, C.H. Chen, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3610.
- [9] T. Tsuji, S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3329.
- [10] B.W. D'Andrade, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Adv. Mater.* 14 (2002) 147.
- [11] W. Xie, Z. Wu, S. Liu, S.T. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2002) 2331.
- [12] H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, M.C. Castex, B. Geffroy, D. Adès, A. Siove, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 183513.
- [13] S. Grigalevicius, *Synth. Met.* 156 (2006) 1.
- [14] J.F. Morin, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 761.
- [15] D.B. Romero, M. Schaefer, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, L. Zuppiroli, *Synth. Met.* 80 (1996) 271.
- [16] V. Boucard, D. Adès, A. Siove, D. Romero, M. Schaefer, L. Zuppiroli, *Macromolecules* 32 (1999) 4729.
- [17] A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, M.-C. Castex, B. Geffroy, D. Adès, A. Siove, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 917.
- [18] Z. Zhi Lin, J. Xue Yin, X. Shao Hong, T. Negatomo, O. Omoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 32.
- [19] H. Aziz, Z.D. Popovic, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2180.
- [20] V. Roucard, T. Renazzi, D. Adès, G. Sauvet, A. Siove, *Polymer* 38 (1997) 3097.
- [21] Commission Internationale de l'Eclairage: Method of measuring and specifying color rendering properties of light sources, *Publ. CIE* 13.3 1995.
- [22] R.L. Hernandez-Andres, J. Lee Jr., Romero, Calculating correlated color temperatures across the entire gamut of daylight and skylight chromaticities, *Appl. Opt.* 38 (1999) 5703–5709.
- [23] D. Adès, V. Boucard, E. Cloutet, A. Siove, C. Olivero, M.C. Castex, G. Pichler, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 7290.
- [24] H. Fu, H. Wu, X. Hou, F. Xiao, B. Shao, *Synth. Met.* 156 (2006) 809.
- [25] I.F. Ambrose, L.L. Carpenter, R.F. Nelson, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.* 122 (1975) 876.
- [26] V. Bulovic, A. Shoustikov, M.A. Baldo, E. Bosa, V.G. Kozlov, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 455.
- [27] H. Murata, C.D. Merritt, Z.H. Kafafi, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 4 (1998) 119.